



Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre: Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température.

Gilles Querel

► To cite this version:

Gilles Querel. Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre: Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température.. Géochimie. Université Rennes 1, 1997. Français. NNT: . tel-00675418

HAL Id: tel-00675418

<https://theses.hal.science/tel-00675418>

Submitted on 1 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

G. QUEREL

ISSN 1240-1498

ISBN 2-905532-83-1

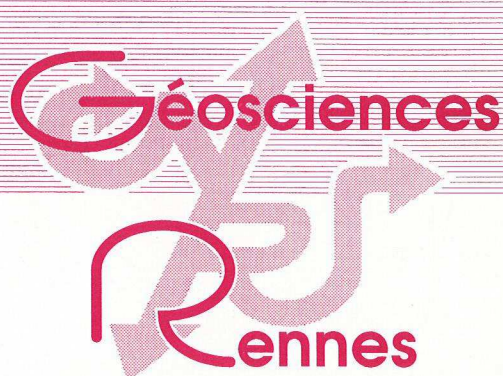
Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre

**APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE
DE LUMINESCENCE À HAUTE PRESSION
ET HAUTE TEMPÉRATURE**

MEMOIRES

1998

n° 84



MEMOIRES DE GEOSCIENCES - RENNES

N° 84

Gilles QUEREL

**Cristallochimie des éléments traces dans les phases du
Manteau Terrestre : Applications de la Spectroscopie
de Luminescence à Haute Pression et Haute Température**

**Thèse de Doctorat de l'Université de RENNES
soutenue le 24 Octobre 1997**

**Géosciences - Rennes
UPR-CNRS n°4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F - 35042 - RENNES Cédex
(France)**

1998

ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-905532-83-1

1998

GEOSCIENCES-RENNES

UPR-CNRS n°4661

Université de Rennes I - Campus de Beaulieu

F-35042-RENNES Cédex (France)

Gilles QUEREL

Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre : Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température.

Mémoires de Géosciences Rennes, n°84 , 241p.

A mon grand-père.

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the city of New York.

2.

AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS

Ce travail n'est pas seulement l'aboutissement de trois ans de thèse, mais aussi et surtout le résultat de ma passion pour la Minéralogie qui a été développée et encouragée par des amis de longue date. Je souhaite donc avant tout remercier les membres du GR56, et tout particulièrement Michel Hubert et Claude Germain. C'est à eux que je dois d'avoir appris que, derrière l'esthétisme des minéraux se dissimulaient des processus physiques, chimiques et géologiques qui permettaient de comprendre leurs conditions de formation. Il seront sans doute un peu surpris de l'intérêt porté ici à des minéraux, le plus souvent synthétiques et que nous ne ramènerons jamais de nos sorties sur le terrain, mais cela n'altère en rien mon attachement aux petites merveilles des mines de Bretagne, du Tarn, de l'Aveyron...

Ensuite, je tiens à remercier mon chef, Bruno, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis plus de quatre ans et la patience dont il a dû faire preuve. Formateur de pioupiou à la recherche (recherche d'une chambre d'hôtel à 2h00 du matin à Bayreuth, de mannequins à Nuremberg, de diamants incassables...), c'est pas un métier facile !!! D'autant qu'en plus de ma formation scientifique, il a fallu parfaire mon éducation oenologique. La robe et le palais ont ainsi été des sujets de discussion se substituant, parfois à une heure avancée, à ceux dédiés au couplage spin-orbite, aux structures vibroniques...

Enfin, un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu et aussi supporté (parfois les deux...) durant ces trois ans et particulièrement lors de la rédaction et la correction de ce manuscrit. Merci donc à Peggy et Chloé pour leurs corrections d'accords et de participes passés, présents et,... futurs ; à ty Toph (et au pouvoir de prescience du Mezcal) ; au Diraiz (et les délirantes vacances passées à l'Institut, près de "l'arbre qui n'a pas inventé l'eau chaude") ; à Philou ("C'était un ptit marchand d'oignon" chantant "Dessous un laurier blanc") ; à Olivier Bourgeois (adobisateur photoposhisant de talent) ; à Isa (que linda, que maravillosa !) ; à Steph (camarade de nuits blanches) ; à Marc Pessel (géophysicien pêcheur ou l'inverse, qui saurait le dire) ; à Sido, Katy, Eric, HP, Franck et les autres, sans oublier le roi Richard perdu

au fin fond du bois... A tous, RDV à l'EUG 10 !!! Merci aussi pour leur soutien psychologique, aux maîtres distillateurs d'Ecosse et à leurs eaux de vie, à Rachmaninov et ses concertos pour pianos, à Prigogine et sa physique hors d'équilibre, à Franck Herbert et sa planète de sable...

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 21 |
| I. - Théorie et applications de la luminescence..... | 27 |
| I.1. - Bases théoriques..... | 27 |
| I.1.1. - Configuration électronique | 27 |
| I.1.2. - Niveaux d'énergie..... | 29 |
| I.1.3. - Transitions électroniques | 31 |
| I.1.4. - Paramètres et représentation schématique | 36 |
| I.2. - Méthodologie..... | 46 |
| I.2.1. - Spectroscopies optiques | 46 |
| I.2.2. - Dispositif expérimental | 48 |
| I.2.3. - Méthode de traitement..... | 49 |
| I.2.4. - Acquisition en cellule à enclumes de diamant | 52 |
| I.2.5. - Analyse des spectres expérimentaux..... | 53 |
| I.3. - Propriétés électroniques du chrome trivalent..... | 54 |
| I.3.1. - Géochimie et minéralogie du chrome | 54 |
| I.3.2. - Niveaux d'énergie..... | 55 |
| I.3.3. - Travaux précédents | 60 |

II. - Synthèse et caractérisation des phases étudiées.....69

II.1. - Phases amorphes 69

II.1.1. - Préparation des verres dopés 69

II.1.2. - Caractérisation des échantillons 71

II.1.2.1. - *Analyse chimique*..... 71

II.1.2.2. - *Absorption optique* 72

II.1.2.3. - *Résonance Paramagnétique Electronique*..... 74

II.2. - Phases cristallines..... 77

II.2.1. - Préparation et caractérisation des minéraux de basse pression 77

II.2.2. - Préparation et caractérisation des minéraux de haute pression 81

II.2.2.1. - *Protocole de synthèse* 81

II.2.2.2. - *Caractérisation des phases* 84

III. - Résultats et assignation des transitions.....89

III.1. - Phases cristallines de basse pression..... 89

III.1.1. - Spinelles 89

III.1.2. - Forstérite 97

III.1.3. - Diopside 107

III.1.4. - Enstatite 113

III.2. - Phases cristallines de haute pression..... 118

III.2.1. - Ilménite 118

III.2.2. - Grenats de la série pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - majorite $Mg_4Si_4O_{12}$ 126

III.2.2.1. - *Pyrope*..... 126

III.2.2.2. - *Majorite* 131

| | |
|--|------------|
| III.2.2.3. - Grenats majoritiques Mj_{20} , Mj_{30} , Mj_{72} | 137 |
| III.2.3. - Pérovskites | 143 |
| III.3. - Verres..... | 150 |
| III.3.1. - Assignment et effet de la composition | 151 |
| III.3.1.1. - Série sodique $N_{14}S_{80}$ - $N_{40}S_{60}$ | 151 |
| III.3.1.2. - Série sodo-calcique $N_{40}S_{60}$ - $C_{40}S_{60}$ | 154 |
| III.3.1.3. - Série alumino-silicatée magnésienne $M_{50}S_{50}$ - $M_{43}Al_4S_{43}$ | 155 |
| III.3.1.4. - Synthèse sur l'effet de la composition | 156 |
| III.3.2. - Evolution à haute pression | 167 |
| IV. - Implications cristallographiques | 175 |
| IV.1. - Mécanismes de substitution | 175 |
| IV.2. - Comparaison phases cristallines - phases amorphes | 179 |
| IV.2.1. - Evolutions comparées à haute pression : modèles quantitatifs..... | 181 |
| IV.2.1.1. - Evolution à haute pression des transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ | 181 |
| IV.2.1.2. - Evolution à haute pression des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ | 190 |
| V. - Conclusion générale | 197 |
| Références bibliographiques..... | 205 |

Annexes217

Annexe I : High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr³⁺ in silicate glasses..... 217

Annexe II : Symmetry and disorder in garnets on the pyrope (Mg₃Al₂Si₃O₁₂) - majorite (Mg₄Si₄O₁₂) join from Cr³⁺ luminescence spectroscopy..... 229

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Tableaux

| | |
|--|-----|
| <i>Tableau I-1 : Caractéristiques des transitions électroniques principales du Cr^{3+} en champ octaédrique.</i> | 57 |
| <i>Tableau I-2 : Densités de sites d'accueil du Cr^{3+} de chaque symétrie dans un échantillon de MgO dopé à 0.02-0.05 % (Larkin & Imbusch, 1973).</i> | 65 |
| <i>Tableau II-1 : Conditions de synthèse et caractéristiques optiques des verres synthétisés.</i> | 70 |
| <i>Tableau II-2 : Compositions de départ et résultats d'analyses de fluorescence X des éléments majeurs et intermédiaires des verres synthétisés.</i> | 71 |
| <i>Tableau II-3 : Energies des niveaux électroniques du Cr^{3+} dans les verres obtenues par analyse des spectres d'absorption optique.</i> | 73 |
| <i>Tableau II-4 : Paramètres de l'acquisition des spectres de RPE des verres dopés et résultats de l'analyse en concentration.</i> | 76 |
| <i>Tableau II-5 : Assignation des bandes d'absorption du diopside bleu.</i> | 79 |
| <i>Tableau II-6 : Compositions des verres utilisés pour la synthèse des phases de haute pression.</i> | 83 |
| <i>Tableau II-7 : Paramètres de maille des grenats obtenus après affinement.</i> | 85 |
| <i>Tableau III-1 : Composition des spinelles synthétiques étudiés.</i> | 90 |
| <i>Tableau III-2 : Evolution de l'énergie des raies de luminescence dans le spinelle naturel de Ceylan comparée aux résultats précédents.</i> | 95 |
| <i>Tableau III-3 : Paramètres des raies du spectre de luminescence et assignation en terme de transition zéro-phonon à partir des données de basse température et d'excitation variable.</i> | 133 |
| <i>Tableau III-4 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres sodiques à 77K.</i> | 153 |
| <i>Tableau III-5 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres sodo-calciques à 77K.</i> | 155 |

| | |
|---|------------|
| <i>Tableau III-6 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres magnésiens à 77K.</i> | <i>155</i> |
| <i>Tableau III-7 : Résultats du calcul des paramètres de la distribution de sites d'accueil du Cr^{3+} dans les verres.</i> | <i>167</i> |
| <i>Tableau III-8 : Paramètres de la dépendance linéaire des bandes de luminescence dans les verres dopés.</i> | <i>171</i> |
| <i>Tableau IV-1 : Paramètres du champ cristallin et évolution à haute pression dans les phases de basse pression.</i> | <i>182</i> |
| <i>Tableau IV-2 : Evolution des paramètres du champ cristallin et module d'incompressibilité des octaèdres CrO_6 dans les verres.</i> | <i>183</i> |
| <i>Tableau IV-3 : Modules d'incompressibilité calculés à partir des paramètres du modèle à une seule coordonnée de configuration pour l'enstatite et la forstérite.</i> | <i>184</i> |
| <i>Tableau IV-4 : Modules d'incompressibilité du polyèdre CrO_6 comparés aux modules d'incompressibilité des phases étudiées.</i> | <i>189</i> |
| <i>Tableau IV-5 : Evolution de l'énergie des raies R1 et R2 et de l'énergie moyenne de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ à haute pression.</i> | <i>190</i> |
| <i>Tableau IV-6 : Résultats du calcul de S_0 pour différentes transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.</i> | <i>194</i> |

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures

| | |
|---|----|
| <i>Figure I-1 : Représentation schématique des orbitales 3d en repère cartésien (x, y, z).</i> | 28 |
| <i>Figure I-2 : Modèle à une seule coordonnée de configuration.</i> | 32 |
| <i>Figure I-3 : Illustration du Principe de Franck-Condon dans le modèle à une seule coordonnée de configuration Q, et suivant l'approximation harmonique.</i> | 33 |
| <i>Figure I-4 : Modèle structural et modèle de configuration dans le cas d'une transition électronique d'un cation en coordinence tétraédrique (modifié d'après Waychunas, 1988).</i> | 34 |
| <i>Figure I-5 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d placées dans un champ cristallin octaédrique.</i> | 38 |
| <i>Figure I-6 : Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion $3d^3$ en champ octaédrique (ou d'ion $3d^7$ en champ tétraédrique) avec $C/B=4.8$ (modifié d'après Lee et al., 1994).</i> | 39 |
| <i>Figure I-7 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas de l'approximation harmonique identifiant les différents paramètres de ce modèle.</i> | 41 |
| <i>Figure I-8 : Comparaison des bandes d'absorption et d'émission à basse température, d'après le modèle de configuration à une coordonnée (modifié d'après Henderson & Imbusch, 1989).</i> | 43 |
| <i>Figure I-9 : Forme et largeur d'une bande d'absorption selon la valeur S du couplage électron-réseau (modifié d'après Henderson & Imbusch, 1989).</i> | 44 |
| <i>Figure I-10 : Principes généraux des méthodes de spectroscopie optiques.</i> | 47 |
| <i>Figure I-11 : Présentation schématique du système d'acquisition (microspectromètre Raman).</i> | 49 |
| <i>Figure I-12 : Principe de la méthode de traitement des spectres de luminescence.</i> | 50 |
| <i>Figure I-13 : Exemples de spectre d'émission thermique permettant le calcul de la fonction de correction et de spectre de luminescence avant et après correction.</i> | 51 |
| <i>Figure I-14 : Schéma du principe de la cellule à enclumes de diamant.</i> | 52 |
| <i>Figure I-15 : Diagramme de Tanabe-Sugano du Cr^{3+} en champ octaédrique ($C/B=4.8$).</i> | 56 |

| | |
|---|----|
| Figure I-16 : Diagramme de Tanabe-Sugano simplifié pour des valeurs de Dq/B comprises entre 1.5 et 3.5. | 57 |
| Figure I-17 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas du Cr^{3+} en champ octaédrique faible ($Dq/B < 2.3$) et spectre de luminescence associé. | 58 |
| Figure I-18 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas du Cr^{3+} en champ octaédrique fort ($Dq/B > 2.3$) et spectre de luminescence correspondant. | 59 |
| Figure I-19 : Représentation schématique dans le plan $<100>$ des différents arrangements atomiques des ions Cr^{3+} et des lacunes dans le périclase dopé au chrome. | 62 |
| Figure I-20 : Spectre de luminescence de MgO dopé au Cr^{3+} à 77 K (Henry et al., 1976). | 63 |
| Figure I-21 : Spectre de luminescence du Cr^{3+} dans MgO à $T=90$ K, dans la région des transition du type ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (McDonagh & Henderson, 1985). | 65 |
| Figure II-1 : Spectres d'absorption optique des verres dopés au chrome étudiés. | 72 |
| Figure II-2 : Spectres de RPE des verres dopés au chrome. | 75 |
| Figure II-3 : Valeur de la double intégrale de l'absorbance en fonction de la teneur en Cr_2O_3 analysée par fluorescence des rayons X. | 76 |
| Figure II-4 : Intensité maximale de la bande de luminescence du Cr^{3+} dans les verres en fonction de la concentration calculée d'après l'analyse des spectres RPE. | 77 |
| Figure II-5 : Spectre d'absorption optique du diopside bleu et assignation des bandes. | 78 |
| Figure II-6 : Spectres Raman des échantillons de basse pression étudiés : | 80 |
| Figure II-7 : Description de la préparation d'un octaèdre 10M (10mm) destiné à une synthèse entre 15 et 20 GPa en presse multi-enclumes. | 82 |
| Figure III-1 : Spectres de luminescence de spinelle $Mg(Cr_xAl_{1-x})_2O_4$. | 92 |
| Figure III-2 : Détails de la luminescence des spinelles dopés au chrome dans la région proche de la transition zéro-phonon. | 92 |
| Figure III-3 : Evolution à haute pression des spectres de luminescence des spinelles naturels de Ceylan (a) et de Birmanie (b). | 93 |
| Figure III-4 : Evolution en pression des paramètres issus de l'ajustement du spectre de luminescence du spinelle de Ceylan. | 94 |
| Figure III-5 : Evolution à haute pression des spectres de luminescence des spinelles synthétiques SP025 (a), SP100 (b) et SP150 (c). | 96 |
| Figure III-6 : Spectre de luminescence d'une forstérite synthétique dopée au chrome. | 98 |

| | |
|---|-----|
| Figure III-7 : Spectres de luminescence de la forstérite à différentes températures. _____ | 99 |
| Figure III-8 : Evolution de la luminescence du Cr^{3+} dans l'échantillon de forstérite Mg_2SiO_4 jusqu'à 20 GPa. _____ | 100 |
| Figure III-9 : Evolution de la luminescence de la forstérite dopée dans le domaine des transitions $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$. _____ | 101 |
| Figure III-10 : Evolution de l'énergie des raies R1, R2 et R1' et R2' avec la pression. _____ | 102 |
| Figure III-11 : Structure de la forstérite Mg_2SiO_4 projetée selon l'axe c. (d'après Smyth & Bish, 1988). _____ | 104 |
| Figure III-12 : Spectres de luminescence d'un monocristal de diopside dopé au Cr^{3+} , dans deux conditions d'orientation. _____ | 108 |
| Figure III-13 : Evolution de la luminescence du Cr^{3+} dans un diopside synthétique. _____ | 109 |
| Figure III-14 : Résultats de l'ajustement des bandes larges présentes dans le spectre de luminescence du diopside en fonction de la pression. _____ | 109 |
| Figure III-15 : Evolution en fonction de la pression du maximum d'énergie des raies R1 et R2 du diopside. _____ | 110 |
| Figure III-16: Structure du diopside projetée selon l'axe c (d'après Smyth & Bish, 1988). _____ | 111 |
| Figure III-17 : Spectre de luminescence de l'enstatite dopée au chrome dans deux orientations différentes. _____ | 113 |
| Figure III-18 : Luminescence de l'enstatite à 77 K et détail (insert) dans le domaine des transitions $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$. _____ | 114 |
| Figure III-19 : Evolution de la luminescence de l'enstatite étudiée à différentes pressions. _____ | 114 |
| Figure III-20 : Evolution de la position des maxima d'intensité des bandes larges en fonction de la pression. _____ | 115 |
| Figure III-21 : Evolution des maxima des raies R1 et R2 (a) et du splitting (b) en fonction de la pression. _____ | 116 |
| Figure III-22 : Spectres Raman de l'enstatite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ à haute pression marquant la transition de phase low-clinoenstatite - high-clinoenstatite. _____ | 117 |
| Figure III-23 : Structure de la clinoenstatite P21/c projetée sur le plan (010) (d'après Prewitt, 1980). _____ | 118 |
| Figure III-24 : Spectre de luminescence de MgSiO_3 ilménite en conditions ambiantes. _____ | 119 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-25 : Spectres de luminescence de $\text{Cr}^{3+}:\text{MgSiO}_3$ ilménite à différentes pressions. | 120 |
| Figure III-26 : Représentation schématique du spectre d'absorption associé à chacun des sites de l'ilménite à pression ambiante et haute pression. | 121 |
| Figure III-27 : Evolution des paramètres issus de l'ajustement des raies R1 et R2 de l'ilménite. | 122 |
| Figure III-28 : Evolution des paramètres issus de l'ajustement des raies R1' et R2' dans l'ilménite. | 123 |
| Figure III-29 : Projection dans le plan (100) de la structure de MgSiO_3 ilménite. | 124 |
| Figure III-30 : Spectre de luminescence du pyrope entre 12000 et 16000 cm^{-1} . | 127 |
| Figure III-31 : Détail de luminescence du pyrope dopé au Cr^{3+} à température ambiante et 77 K. | 127 |
| Figure III-32 : Diagramme d'Ahrrenius représentant le rapport des intensités R1 et R2 du niveau ^2E dans le pyrope, en fonction de l'inverse de la température. | 128 |
| Figure III-33 : Spectres de luminescence du Cr^{3+} dans le pyrope à différentes pressions. | 129 |
| Figure III-34 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 du pyrope. | 130 |
| Figure III-35 : Structure du pyrope projetée selon l'axe a (d'après Smyth & Bish, 1988). | 131 |
| Figure III-36 : Luminescence de la majorite pure acquise à 77 K comparée au spectre à température ambiante. | 132 |
| Figure III-37 : Evolution du spectre de luminescence dans la région des transitions $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ en fonction de l'énergie d'excitation. | 133 |
| Figure III-38 : Représentation schématique des bandes d'absorption des deux sites distincts de la majorite pure. | 134 |
| Figure III-39 : Spectres de luminescence de la majorite pure à différentes pressions. | 135 |
| Figure III-40 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 dans la majorite pure. | 135 |
| Figure III-41 : Evolution des paramètres des raies R1' et R2' dans la majorite pure. | 136 |
| Figure III-42 : Luminescence des grenats de la série majoritique. | 138 |
| Figure III-43 : Evolution de la luminescence de l'échantillon Mj_{72} à différentes températures. | 139 |
| Figure III-44 : Spectres de luminescence du grenat Mj_{72} à différentes pressions. | 139 |
| Figure III-45 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 de la majorite Mj_{72} . | 140 |
| Figure III-46 : Evolution de la position des raies R1 et R2 (a) et de leur largeur (b) dans la série pyrope-majorite. | 141 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figure III-47 : Evolution de la largeur moyenne des raies R1 et R2 avec la température dans le cas du pyrope et de la majorite Mj_{72}.</i> | 143 |
| <i>Figure III-48 : Luminescence des échantillons de pérovskites à température ambiante et basse température.</i> | 144 |
| <i>Figure III-49 : Spectres de luminescence de la pérovskite $MgSiO_3$ (a) et de la pérovskite alumineuse (b) à différentes pressions.</i> | 145 |
| <i>Figure III-50 : Evolution en fonction de la pression des paramètres du doublet R1-R2 de la pérovskite $MgSiO_3$ après ajustement des spectres expérimentaux.</i> | 145 |
| <i>Figure III-51 : Evolution avec la pression des paramètres du doublets R1-R2 dans la pérovskite alumineuse.</i> | 146 |
| <i>Figure III-52 : Structure de la pérovskite $MgSiO_3$ (d'après Kudoh et al., 1987).</i> | 147 |
| <i>Figure III-53 : Evolution du splitting des raies R1-R2 dans la pérovskite $MgSiO_3$ en fonction de la température.</i> | 149 |
| <i>Figure III-54 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série silicatée sodique à 77 K.</i> | 152 |
| <i>Figure III-55 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série sodo-calcique à 77 K.</i> | 154 |
| <i>Figure III-56 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série magnésienne à 77 K.</i> | 156 |
| <i>Figure III-57 : Evolution du rapport des intensités de l'émission de champ faible et de l'émission de champ fort en fonction de la position de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$.</i> | 157 |
| <i>Figure III-58 : Représentation schématique de l'augmentation du nombre de sites de champ fort.</i> | 158 |
| <i>Figure III-59 : Exemple de l'estimation de la largeur de distribution de site dans un verre au bore (Rasheed et al., 1991b ; Henderson et al., 1992).</i> | 160 |
| <i>Figure III-60 : Dépendance de l'énergie du maximum de la bande $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ en fonction de l'énergie d'excitation dans quatre verres silicatés.</i> | 161 |
| <i>Figure III-61 : Evolution des rapport d'intensité de l'émission de champ fort et de l'émission de champ fort en fonction de l'excitation.</i> | 162 |
| <i>Figure III-62 : Comparaison du modèle prenant en compte les deux bandes d'absorption dans le calcul de la dépendance de la position du maximum d'énergie de</i> | |

| | |
|---|-----|
| <i>l'émission ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ dans les verres et des données expérimentales de Yamaga et al., 1991 ; Rasheed et al., 1991b.</i> | 165 |
| <i>Figure III-63 : Spectre d'émission du Cr^{3+} dans le verre silicaté G8035 à 13 K soumis à différentes énergies d'excitation (Yamaga et al., 1991).</i> | 166 |
| <i>Figure III-64 : Spectres de luminescence du verre $N_{14}S_{84}$ à haute pression.</i> | 167 |
| <i>Figure III-65 : Spectres de luminescence du verre $N_{20}C_{20}S_{60}$ à haute pression.</i> | 168 |
| <i>Figure III-66 : Evolution des position des bandes et du rapport des intensités du verre $N_{14}S_{84}$ à haute pression.</i> | 169 |
| <i>Figure III-67 : Evolution des positions et du rapport d'intensité des bandes dans le verre $N_{16}S_{84}$ à haute pression</i> | 169 |
| <i>Figure III-68 - Evolution des positions des maxima des bandes ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, et du rapport des intensités de ces bandes dans le verre $N_{20}C_{20}S_{60}$.</i> | 170 |
| <i>Figure III-69 : Evolution des positions des bandes et du rapport d'intensité dans le verre $C_{40}S_{60}$ à haute pression.</i> | 170 |
| <i>Figure IV-1 : Evolution des coefficients de partage minéral-liquide avec la pression recalculée à partir de la dépendance du champ cristallin ($T=2000$ K).</i> | 186 |
| <i>Figure IV-2 : Evolution des coefficients de partage avec la pression obtenus par expériences d'équilibre à haute pression - haute température par Trønnes et al., 1992.</i> | 187 |
| <i>Figure IV-3 : Calcul de la variation d'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ avec la pression à partir de son expression analytique en faisant varier B et Dq, et comparaison avec la variation obtenue dans le cas du pyrope.</i> | 191 |

INTRODUCTION

Introduction

L'histoire géochimique du manteau terrestre est au centre de nombreuses controverses. En effet, même si la formation du manteau par accréation et différenciation d'un matériel chondritique, n'est plus guère discutée, les raisons de sa division actuelle en un manteau supérieur et un manteau inférieur, sont largement débattues. Or, de l'origine de cette stratification dépend la nature de la zone de transition entre 400 et 700 kilomètres de profondeur : zone de transition uniquement physique ou également chimique ? La résolution de cette question impliquerait alors des conséquences fondamentales sur le type de convection mantellique, puisqu'un manteau chimiquement homogène ne peut être produit que par une convection globale, alors qu'une convection stratifiée est synonyme de différence géochimique majeure.

Deux modèles principaux s'opposent aujourd'hui pour expliquer l'évolution du manteau terrestre. Tout d'abord, des modélisations quantitatives des processus d'accréation conduisent à l'hypothèse d'une fusion partielle, sinon totale, de la Terre dans les premiers temps de son évolution. Dans ce cas, certains auteurs ont proposé que la cristallisation de cet océan magmatique a induit des processus de fractionnement minéralogique et géochimique majeurs (Othani et al., 1985 ; Othani & Sawamoto, 1987 ; Agee, 1993) : fractionnement de pérovskite dans le manteau inférieur, de grenat dans la zone de transition et d'olivine dans le manteau supérieur. En conséquence, le manteau serait chimiquement stratifié depuis sa formation précoce, stratification qui aurait été conservée par une convection mantellique à deux couches. Par contre, d'autres auteurs réfutent cette hypothèse de fusion étendue de la proto-Terre, sur la base d'expériences d'équilibre de pétrologie expérimentale (Kato et al., 1987 ; Kato et al., 1988). En effet, les coefficients de partage de certains éléments majeurs et traces entre silicates de haute pression et liquides montrent qu'un fractionnement minéralogique majeur conduit à des rapports d'éléments incompatibles avec les données géochimiques actuelles. De fait, ces auteurs proposent que le manteau actuel soit chimiquement homogène, et que la convection mantellique puisse être globale.

Tous ces travaux reposent essentiellement sur l'évaluation des coefficients de partage, c'est à dire le rapport de concentration d'un élément entre deux phases, d'éléments mineurs et traces dans des conditions extrêmes de pression et de température. La clé de ce problème passe donc par l'évaluation de ces coefficients de partage entre silicates solides et liquides.

Deux approches bien distinctes permettent l'étude des coefficients de partage des éléments traces dans les conditions de pression et de température du manteau. L'approche macroscopique de la pétrologie expérimentale consiste à synthétiser des échantillons à haute température et haute pression et à tremper l'assemblage obtenu. L'analyse chimique précise des éléments traces contenus dans chacune des phases permet de calculer un coefficient de partage aux conditions de pression et de température de la synthèse (Green & Pearson, 1983 ; Kato et al., 1987 ; Kato et al., 1988 ; Ohtani et al., 1989 ; Trønnes et al., 1992 ; Yurimoto & Ohtani, 1992 ; Drake et al., 1993). Les résultats ainsi obtenus montrent des variations très importantes des coefficients de partage à haute pression par rapport à ceux de pression ambiante (Green & Pearson, 1983 ; Trønnes et al., 1992). Cependant, cette méthode se trouve confrontée à de nombreux problèmes, dont les deux principaux peuvent être résumés ainsi :

- l'équilibre chimique était-il atteint lors de la trempe des échantillons ?
- quelle est l'importance de la compétition entre les différents éléments ?

Des réponses à ces questions fondamentales peuvent être obtenues par des expériences du même type, en faisant varier non seulement la température et la pression, mais aussi la durée de chaque synthèse et les compositions de départ en éléments majeurs, et en éléments traces. Etant données les difficultés inhérentes à la synthèse de phases de très haute pression, il est difficile de résoudre ce genre de problème uniquement par cette méthode.

La seconde méthode, envisagée dans le domaine de la minéralogie physique, est la modélisation des coefficients de partage, basée sur le calcul des énergies de défauts cristallins (Purton et al., 1996 ; Blundy & Wood 1994 ; Blundy et al., 1996). Cette approche utilise un modèle élastique de l'énergie de défaut ou des techniques numériques récentes de simulations atomistiques afin de calculer les énergies de substitution d'un ion. Ces simulations reposent sur l'estimation de l'énergie de relaxation engendrée par la substitution d'un cation, à partir des propriétés élastiques du cristal et de la taille de l'ion. Cependant, cette modélisation nécessite la compréhension des processus microscopiques qui contrôlent, ou qui participent, à l'incorporation d'un élément trace. En effet, il est indispensable d'obtenir des informations

précises sur les sites d'accueil d'un élément trace et sur les mécanismes de substitution associés à son incorporation dans une structure, afin de modéliser les grandeurs thermodynamiques contrôlant son partage, en particulier dans le cas de substitution non-isovalente.

Dans ce cadre, des méthodes de caractérisation *in situ* de la spéciation des éléments traces se développent (spectroscopies d'absorption optique et des rayons X) afin d'évaluer les énergies d'incorporation de ces éléments dans les phases de haute pression. Les premiers résultats de ces études confirment que la pression peut engendrer des variations significatives des coefficients de partage entre silicates solides et liquides de haute pression (Keppler, 1992 ; Keppler & Rubie, 1993). Notre étude, qui se situe dans la lignée de ces travaux, concerne la mise au point et l'application d'une méthode de spectroscopie d'émission optique à haute pression, dans le but 1) d'identifier les mécanismes de substitution associés à l'incorporation d'un élément trace, le chrome trivalent, et 2) d'estimer les paramètres thermodynamiques participant au partage d'un tel élément dans les conditions de pression du manteau.

CHAPITRE I

THEORIE ET APPLICATIONS DE LA LUMINESCENCE

I. - Théorie et applications de la luminescence

La luminescence est la conséquence visible des transitions électroniques impliquant les électrons externes, c'est à dire optiquement actifs, d'un ion. Nous nous attacherons au cours de ce chapitre à exposer brièvement la physique qui régit les phénomènes d'absorption et d'émission dans le domaine du visible, après quoi nous présenterons les moyens expérimentaux utilisés, ainsi que la méthodologie employée lors de ce travail. Par la suite, nous détaillerons plus précisément les caractéristiques du chrome trivalent à travers les résultats de travaux antérieurs, en particulier dans le domaine de la physique des lasers.

I.1. - Bases théoriques

I.1.1. - Configuration électronique

D'après les résultats de la mécanique quantique, un système atomique peut être décrit par un opérateur hamiltonien \mathcal{H} . Les vecteurs propres $|a\rangle$ et valeurs propres E_a issues de cet opérateur qui permettent de caractériser les fonctions d'onde associées à ce système, sont tels que :

$$\psi_a(r,t) = |a\rangle \exp\left(\frac{-2i\pi E_a t}{h}\right) \quad (Eq. I-1)$$

où h est la constante de Planck et t le temps. Ces fonctions d'onde peuvent être interprétées comme la description de la position et de l'énergie de chaque électron autour du noyau, c'est à dire de la distribution spatiale de la densité d'électrons autour du noyau.

A chaque électron e du système est associé un vecteur propre $|e\rangle$ caractérisé par trois nombres quantiques n , l et m_l , et une valeur propre E_e dont l'énergie ne dépend que du nombre quantique principal n . Ce nombre quantique principal n , relatif à l'éloignement de l'électron par rapport au noyau, est une mesure de l'énergie de cet électron et ne peut prendre que des valeurs entières 1, 2, 3, Par ailleurs, la forme de l'orbite d'un électron est caractérisée par le nombre quantique l qui représente le moment angulaire de l'électron sur son orbite, les valeurs entières de l étant comprises entre 0 et $(n-1)$. Enfin, le nombre quantique magnétique m_l , qui prend des valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$, fait référence aux directions maximales d'élongation de l'orbite électronique. On remarque qu'à chaque valeur de n correspond donc n valeurs de l (noté s, p, d, f pour $l=0, 1, 2, 3$) auxquelles sont associées $(2l+1)$ valeurs de m_l . Par exemple, les électrons externes des ions des éléments de la première série de transition, de configuration électronique 3d, *i.e.* $n=3$ et $l=2$, peuvent se répartir sur $2l+1=5$ orbitales. Ces cinq orbitales sont représentées schématiquement sur la Figure I-1 dans un repère cartésien. En raison de leurs propriétés de symétrie par rapport à un champ octaédrique, ces orbitales 3d se divisent en deux groupes :

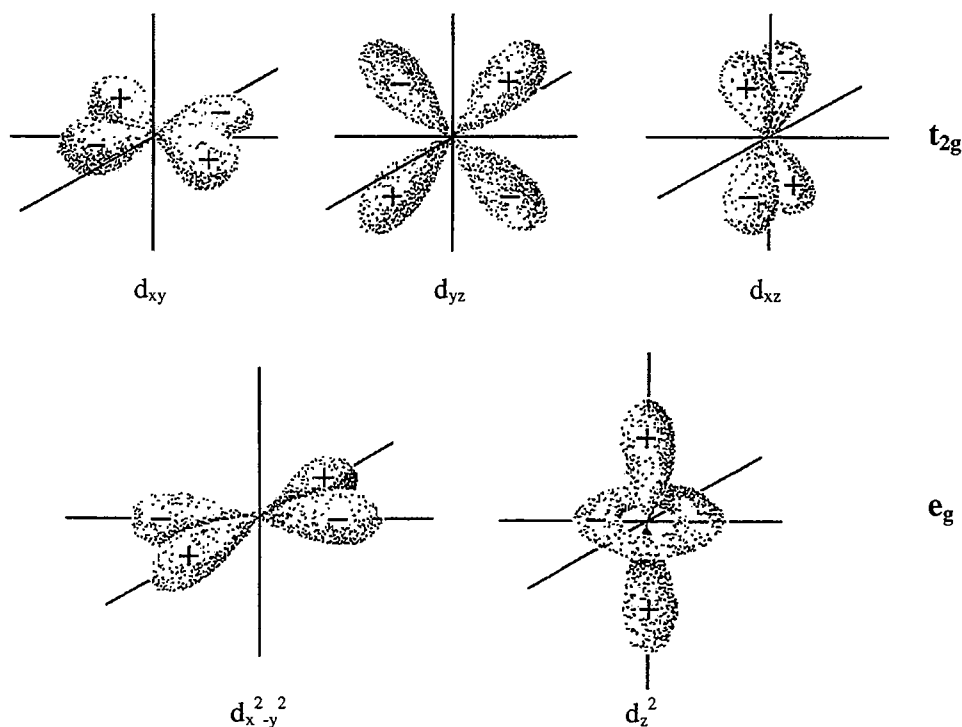


Figure I-1 : Représentation schématique des orbitales 3d en repère cartésien (x, y, z).
Les deux groupes d'orbitales t_{2g} et e_g se distinguent d'après leurs propriétés de symétrie (modifié d'après Burns, 1993)

- le groupe composé des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} dont les lobes sont orientés diagonalement aux axes cartésiens, de symétrie t_{2g} (notation Schönflies);
- le groupe de symétrie e_g composé des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} dont les lobes sont orientés suivant les axes.

Ces cinq orbitales 3d, qui jouent un rôle prépondérant lors de la formation des liaisons des éléments de transition, possèdent une énergie équivalente lorsqu'elles ne sont soumises à aucun champ (états dégénérés). Cependant, l'action d'un champ électrostatique ou électromagnétique sur ces électrons engendre une levée de dégénérescence, c'est à dire que des orbitales de mêmes nombres quantiques n et l , ne possèdent plus la même énergie. En conséquence, en présence d'un champ extérieur, un système ionique (ou atomique) possède différents états énergétiques, ou niveaux d'énergie, qui dépendent de l'agencement des électrons externes sur les orbites d'énergies différentes. En l'absence d'excitation (au repos), un ion est dans son état fondamental qui correspond à une configuration électronique dont l'énergie est minimale.

I.1.2. - Niveaux d'énergie

L'hamiltonien d'un ion libre \mathcal{H}_L c'est à dire non soumis à un champ extérieur (par exemple non soumis au champ cristallin induit par l'environnement anionique autour de l'ion), se décompose de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_L = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{so} \quad (Eq. I-2)$$

où les trois opérateurs \mathcal{H}_o , \mathcal{H}' et \mathcal{H}_{so} décrivent les différentes interactions des électrons du système. L'hamiltonien orbital \mathcal{H}_o est relatif à l'interaction entre les électrons et le noyau. On se placera ici dans le cadre de l'approximation du champ central où l'interaction d'un électron donné avec le noyau et les autres électrons est décrite par un potentiel unique centré sur le noyau. L'hamiltonien \mathcal{H}' représente l'énergie d'interaction coulombienne (relative à la charge des particules) entre les électrons externes de l'ion. \mathcal{H}_{so} est l'opérateur hamiltonien issu du couplage spin-orbite, qui correspond à l'interaction de deux champs magnétiques : un champ

créé par le spin de l'électron, *i.e.* par la rotation de l'électron autour de son axe, et un champ dû à l'orbite de l'électron, *i.e.* à la rotation de l'électron autour du noyau.

Lorsqu'il est placé dans un cristal, un ion est soumis à un champ extérieur et son hamiltonien s'écrit alors comme la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et l'hamiltonien du champ cristallin \mathcal{H}_{ee} qui représente l'interaction des électrons externes avec le champ électrostatique créé par les ions environnants (ligands). On a alors

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{ee} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{ee} \quad (\text{Eq. I-3})$$

On distingue à ce niveau le cas des ions des éléments de transition (par exemple, les orbitales 3d pour les éléments de la première série de transition) et celui des ions de type terres rares (orbitales 4f).

En effet, les électrons externes 4f des ions de terres rares sont protégés des interactions extérieures par les sous-couches $5s^2 5p^6$. On a alors \mathcal{H}' , $\mathcal{H}_{so} \gg \mathcal{H}_{ee}$. Dans ce cas de champ cristallin faible (« weak crystal field »), on calcule tout d'abord les niveaux d'énergie de l'ion libre, l'influence du champ cristallin étant évaluée *a posteriori* comme une perturbation (Wang, 1994).

Au contraire, pour les ions des éléments de transition, le champ cristallin est prépondérant. On se trouve alors dans le cas du champ cristallin fort avec \mathcal{H}_{ee} , $\mathcal{H}' \gg \mathcal{H}_{so}$. Les niveaux d'énergies sont alors calculés par diagonalisation des matrices issues de $\mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}'$, où \mathcal{H}_{ee} fait référence au champ de plus grande symétrie, *e.g.* octaédrique ou tétraédrique. Par la suite, les termes de couplage spin-orbite et de plus faible symétrie sont traités comme des termes de perturbation. Dans le cas d'un champ cristallin octaédrique, l'hamiltonien résultant de cette approximation peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_0^{oe} + \sum_i \mathcal{H}' \quad (\text{Eq. I-4})$$

\mathcal{H}_0^{oe} étant l'hamiltonien du $i^{\text{ème}}$ électron interagissant avec le champ central de l'ion et le champ cristallin octaédrique, et \mathcal{H}' étant l'hamiltonien décrivant l'interaction coulombienne de cet électron i avec les autres électrons externes de l'ion. Les matrices issues de cet opérateur \mathcal{H} ont été calculées par Tanabe & Sugano, 1954a pour les orbitales 3d des éléments de la première série de transition. Les termes de ces matrices sont exprimés en fonction de 3 paramètres Dq , B et C : Dq étant la force du champ cristallin octaédrique, les paramètres de Racah B et C étant

une combinaison linéaire des paramètres de Slater F_0 , F_2 et F_4 . Chaque état électronique, obtenu par diagonalisation des matrices de Tanabe-Sugano, est noté d'après un symbole de la théorie des groupes exprimant les propriétés de symétrie de sa configuration électronique tel que rN_q , où r représente la multiplicité de spin (nombre d'électrons non-appariés + 1), N la dégénérescence du niveau (A pour non-dégénéré, E pour deux fois dégénéré et T pour 3 fois dégénéré), et q les propriétés de symétrie (1, 2 pour l'existence de miroirs et u, g pour les propriétés d'inversion).

En résumé, les matrices de Tanabe-Sugano permettent d'exprimer l'énergie des niveaux excités d'un ion 3d en champ octaédrique (ou tétraédrique) en fonction de trois paramètres. Cependant, il ne faut pas perdre de vue les différentes approximations qui ont été nécessaires à ce calcul. En particulier, l'interaction due au champ cristallin octaédrique est introduite comme résultant d'un champ électrostatique symétriquement parfait et produit par des charges ponctuelles.

I.1.3. - Transitions électroniques

Au repos, un ion est dans son état fondamental, c'est à dire que l'énergie associée à sa configuration électronique est minimale. Il y a transition électronique si l'on fournit, à la faveur d'une excitation, suffisamment d'énergie au système pour faire passer l'ion de son état fondamental à un état excité. Afin de comprendre les phénomènes optiques liés à ces transitions électroniques, nous allons considérer par la suite un ion optiquement actif occupant un site donné dans un réseau, et vibrant autour d'une position centrale. Dans le modèle à une seule coordonnée de configuration ("single configurational coordinate model"), dont un exemple est donné Figure I-2, on représente les courbes d'énergie potentielle de l'ion en fonction de Q , qui est la distance séparant l'ion central de la première sphère de coordinence (ligands). Dans l'état électronique fondamental (ground state) g , l'ion possède une énergie potentielle $E_g(Q)$ ayant la forme d'un potentiel de Morse. Si l'on néglige les termes d'anharmonicité, cette énergie potentielle est décrite par un potentiel harmonique (en tirets, Figure I-2). Dans le cadre de cette approximation, on peut superposer aux courbes de potentiel les différents états vibrationnels sachant que l'énergie du $n^{\text{ième}}$ état est donnée par :

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (\text{Eq. I-5})$$

\hbar étant le quantum de moment cinétique et ω étant la fréquence de vibration (Figure I-3). Quand le système change d'état électronique (état excité), l'ion possède une nouvelle position d'équilibre Q_0^e , en raison du couplage différent de l'ion et du réseau dans l'état g et dans l'état e (couplage électron-réseau).

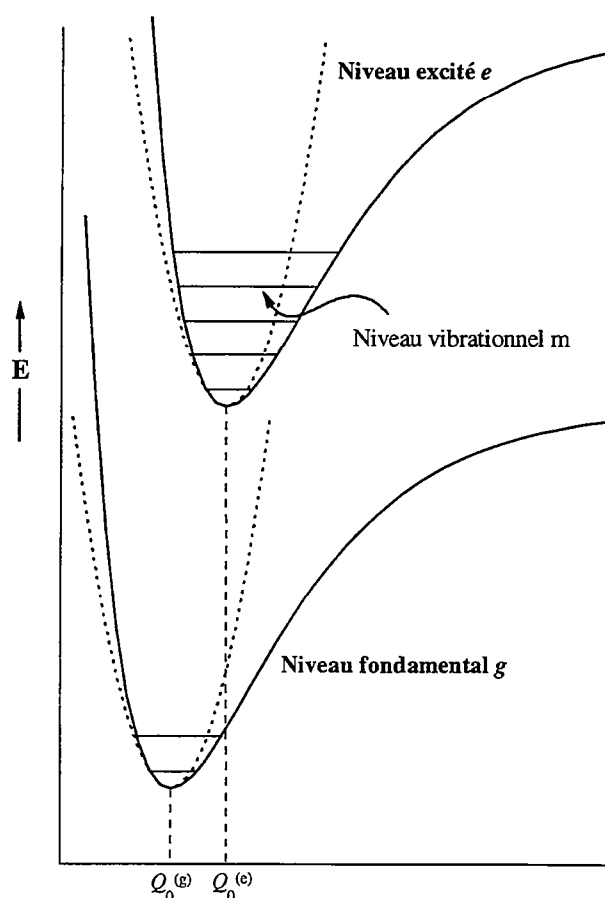


Figure I-2 : Modèle à une seule coordonnée de configuration.

Représentation des courbes d'énergie potentielle dans le cadre du modèle à une seule coordonnée de configuration "single configurational coordinate model" dans le cas anharmonique, potentiel de Morse (en trait plein), et dans le cas de l'approximation harmonique (en tirets).

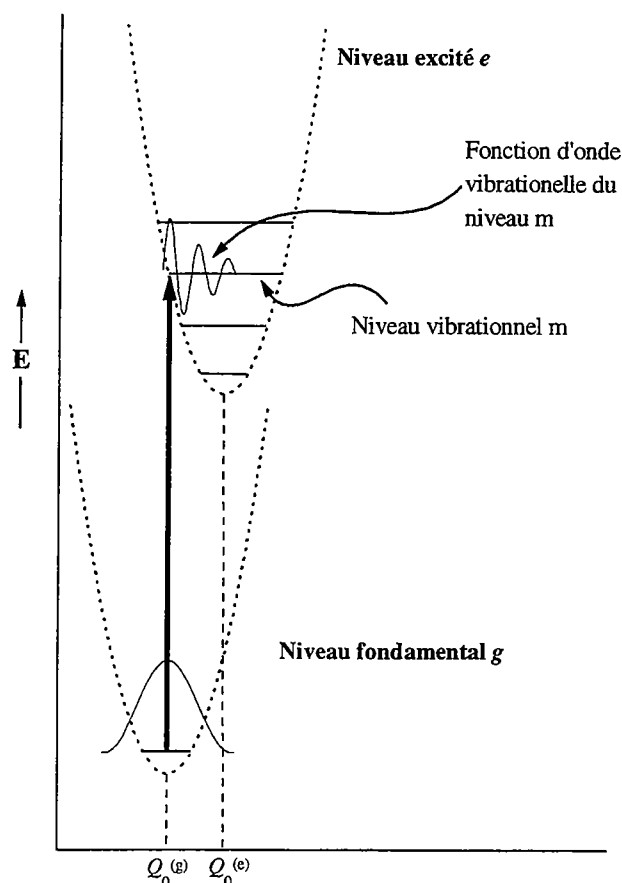


Figure I-3 : Illustration du Principe de Franck-Condon dans le modèle à une seule coordonnée de configuration Q , et suivant l'approximation harmonique.

La probabilité de transition est maximale là où le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des deux états est maximal, c'est à dire dans ce cas, pour $Q = Q_0^{(g)}$.

Une transition électronique de l'état fondamental g à un état excité e se traduit par une augmentation du rayon du cation puisque les distances d'équilibre Q_0^g et Q_0^e sont différentes ($Q_0^g < Q_0^e$). Cependant, le noyau étant nettement plus massif qu'un électron, il ne peut accommoder instantanément le changement de configuration due à la transition électronique. De ce fait, le noyau de l'ion n'est plus en équilibre avec la nouvelle configuration électronique puisqu'il garde à peu près la même position et le même moment avant et juste après la transition. Selon ce principe, appelé principe de Franck-Condon, la transition électronique peut se représenter par une ligne verticale du niveau fondamental vers le niveau excité (Figure I-3). Cette ligne verticale relie le milieu de la courbe de potentiel de l'état fondamental jusqu'au point de croisement de cette verticale avec la courbe de potentiel de l'état excité. En effet, la probabilité de transition est maximale lorsque le recouvrement des intégrales des fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité sont maximales, c'est à dire lorsque ces deux fonctions d'onde se ressemblent le plus (Figure I-3). Cependant, cette transition n'est pas la

seule possible puisque les probabilités de transition sur les niveaux vibrationnels proches ne sont pas négligeables. A la suite de cette absorption, qui se traduit comme on l'a vu par une augmentation du rayon du cation, le système se relaxe avec l'éloignement des anions à la distance d'équilibre avec le nouveau rayon du cation. Ce processus non-radiatif s'effectue par le passage d'un niveau vibrationnel supérieur à un niveau vibrationnel inférieur. Enfin, l'ion revient dans son état fondamental à la faveur d'une émission de photon (émission radiative : luminescence), puis à sa configuration d'origine par un processus non-radiatif. La Figure I-4 résume les différents processus, radiatifs et non-radiatifs, lors d'une transition électronique, ainsi que l'évolution schématisée d'un complexe de coordinence tétraédrique.

Les processus d'absorption et d'émission sont donc contrôlés par les transitions électroniques impliquant l'état fondamental et les différents niveaux excités. Cependant, toutes les transitions ne sont pas autorisées et il existe un certain nombre de règles énonçant les transitions possibles.

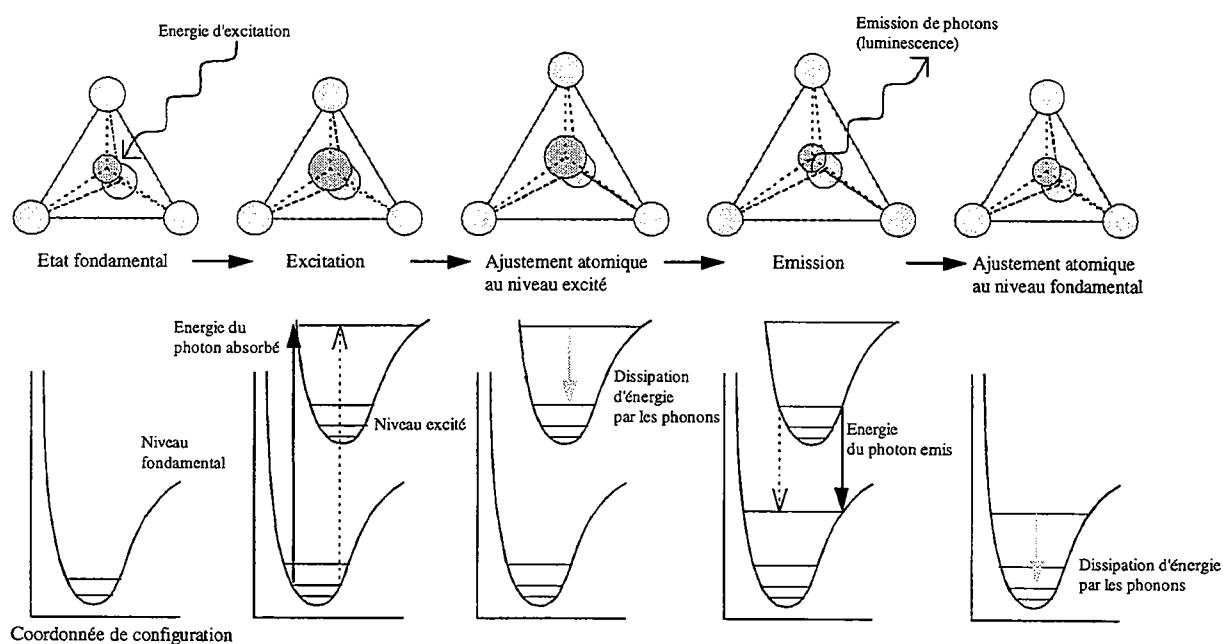


Figure I-4 : Modèle structural et modèle de configuration dans le cas d'une transition électronique d'un cation en coordinence tétraédrique (modifié d'après Waychunas, 1988).

La première de ces règles est dite règle de sélection de Laporte et peut être exprimée de la façon suivante : dans un système centro-symétrique, *i.e.* ayant un centre de symétrie (par exemple octaédrique), les seules transitions autorisées sont celles accompagnées d'un changement de parité. En effet, la probabilité de transition entre un niveau fondamental et un

niveau excité, de fonctions d'onde respectives ψ_g et ψ_e , est nulle sauf si ψ_g et ψ_e diffèrent en parité. Ceci revient à dire que pour qu'une transition soit autorisée, il faut que $\Delta l = \pm 1$. Ainsi, la règle de Laporte autorise les transitions entre orbitales p ($l=1$) et d ($l=2$), mais exclue les transitions entre deux orbitales d. Comme toute bonne règle, la règle de sélection de Laporte supporte des exceptions et peut donc être levée dans deux cas principaux : l'absence de centre de symétrie et le couplage vibronique. En effet, l'absence d'un centre de symétrie (par exemple pour un cation à coordinence tétraédrique) provoque un mélange des orbitales p et d, rendant possible une transition d-d via une orbitale p. Le couplage vibronique, qui implique le couplage entre les fonctions d'onde vibrationnelles et électroniques, a été illustré précédemment (Figure I-3). Dans le cas d'une coordinence octaédrique, un cation possède un centre de symétrie dans sa position d'équilibre. Cependant, ce cation sort de sa position d'équilibre en raison de certaines vibrations de l'octaèdre, le système n'ayant alors plus de centre de symétrie, la règle de sélection de Laporte est levée.

La règle de sélection de la multiplicité de spin est la deuxième règle importante applicable aux transitions électroniques. D'après celle-ci, une transition est dite autorisée de spin si la multiplicité de spin, c'est à dire le nombre d'électrons non-appariés, reste inchangée entre les deux états mis en jeu lors de cette transition. Néanmoins, les transitions interdites de spin, *i.e.* avec changement de la multiplicité, sont possibles mais leurs probabilités et donc leurs intensités sont nettement plus faibles. On peut illustrer cette règle en regardant plus précisément le cas d'un ion $3d^5$, comme Fe^{3+} ou Mn^{2+} , en champ octaédrique. Ces ions possèdent 5 électrons externes 3d, et donc, selon la règle de Hund, l'état fondamental sera caractérisé par une configuration électronique dans laquelle les cinq électrons remplissent les cinq orbitales 3d avec le même spin. On remarque qu'une transition sur un niveau excité sera accompagnée obligatoirement d'un changement de multiplicité, c'est à dire qu'elle sera interdite de spin. Les faibles intensités des bandes d'absorption obtenues expérimentalement pour ces cations (Burns, 1993) confirment les déductions de la règle de la multiplicité de spin.

Ces différentes règles permettent donc de prévoir les transitions électroniques possibles et leurs intensités relatives en absorption comme en émission. Nous venons de voir qu'en site octaédrique, si l'on invoque des termes de couplage vibronique, toutes les transitions d-d sont possibles, mais diffèrent en intensité en raison des changements éventuels de multiplicité. Nous allons maintenant examiner plus précisément les différents paramètres qui contrôlent l'énergie et la forme des bandes d'absorption et d'émission dérivant des transitions électroniques.

I.1.4. - Paramètres et représentation schématique

Nous avons vu précédemment que les ions des éléments 3d peuvent être étudiés dans le cadre du champ cristallin fort en considérant uniquement, dans un premier temps, les termes liés à l'interaction des électrons externes avec le champ central de l'ion et avec le champ cristallin, et les termes d'interactions coulombiennes entre ces mêmes électrons (cf. § I.1.2). Par diagonalisation des matrices de Tanabe-Sugano, l'énergie de chaque niveau électronique peut être obtenue et exprimée en fonction de trois paramètres Dq , B et C (ou Dq , F_2 et F_4).

Le paramètre Dq , qui exprime l'intensité du champ cristallin octaédrique, est en fait le produit de deux termes, D et q , issus du calcul de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}_o^{oe} d'un ion 3d en champ octaédrique. En effet, dans le cas d'un système à un seul électron 3d, entouré de six ions de charge $-Ze$ à une distance a , l'Hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$\mathcal{H}_o^{oe} = -eV \quad (Eq. I-6)$$

où le potentiel électrostatique V est égal à

$$V(x, y, z) = V_x + V_y + V_z \quad (Eq. I-7)$$

les expressions V_x , V_y et V_z étant de la forme

$$V_x = \frac{-Ze}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ax)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ax)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (Eq. I-8)$$

où x , y , z et r sont les coordonnées polaires de l'électron, a est la distance entre l'ion et ses premiers voisins (ligands) et ϵ_0 est la permittivité électronique du vide.

Après développement limité au premier ordre, le potentiel V peut s'écrire,

$$V(x, y, z) = \frac{-Ze}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{a} - \frac{35}{4a^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \right] \quad (Eq. I-9)$$

Le premier terme de cette expression $\left(-\frac{6Ze}{4\pi\epsilon_0 a}\right)$ peut être négligé. En effet, il représente le potentiel du champ central produit par le noyau et les électrons internes et apparaît donc comme un terme constant dans l'énergie de chaque état. On obtient alors

$$V(x, y, z) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{35}{4a^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] \quad (\text{Eq. I-10})$$

D'où

$$\mathcal{H}_c = D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (\text{Eq. I-11})$$

avec

$$D = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{35}{4a^5} \quad (\text{Eq. I-12})$$

Lors du calcul des éléments de la matrice diagonale d'un ion 3d en coordinence octaédrique, il apparaît un terme constant de la forme :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{35Ze^2}{4a^5} \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d} \quad (\text{Eq. I-13})$$

qui est définit comme le produit Dq avec

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d} \quad (\text{Eq. I-14})$$

De façon plus schématique, un champ cristallin octaédrique a pour effet de levée la dégénérescence des cinq orbitales 3d en deux groupes d'orbitales t_{2g} et e_g , lesquelles sont séparées d'une énergie équivalente à $10Dq$ (Figure I-5).

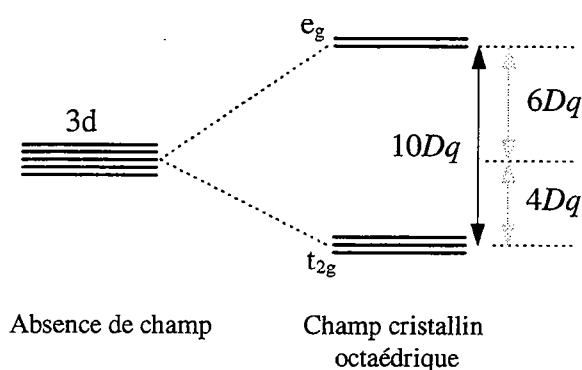


Figure I-5 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d placées dans un champ cristallin octaédrique.

L'énergie de séparation entre les orbitales t_{2g} et e_g est égale à $10Dq$.

Les deux autres paramètres intervenant dans les matrices de Tanabe-Sugano sont les paramètres de Racah B et C , qui sont en fait une combinaison linéaire des paramètres de Slater F_2 et F_4 , selon

$$B = F_2 - 5F_4 \quad (\text{Eq. I-15})$$

$$C = 35F_4 \quad (\text{Eq. I-16})$$

D'un point de vue théorique, l'introduction de ces paramètres a pour origine le calcul des éléments de la matrice de l'opérateur \mathcal{H}' qui décrit les interactions coulombiennes entre les électrons externes de l'ion. Ces paramètres permettent donc de quantifier les répulsions inter-électroniques des électrons externes en présence d'un champ cristallin. Dans le modèle du champ des ligandes, on considère généralement que le paramètre B exprime le caractère covalent des liaisons de l'ion étudié. Ceci tient au fait qu'il est admis que la covalence est directement liée à l'expansion radiale des orbitales 3d. Ainsi, lorsque la covalence augmente, les orbitales s'étendent et donc les répulsions inter-électroniques diminuent (puisque les électrons sont plus éloignés les uns des autres), donc B diminue. De plus, lorsque la covalence augmente, la charge nucléaire effective du cation diminue. Il en a été conclu (Burns, 1993) que B n'est pas seulement une mesure de la taille du cation mais aussi de la charge nucléaire effective portée par l'ion. Un certain nombre de résultats conforte cette hypothèse. Par exemple, les valeurs de B d'un ion de transition dans tous les composés sont inférieures à celles obtenues pour l'ion libre (Tanabe & Sugano, 1954b ; Burns, 1993).

D'autre part, il est généralement admis que le rapport C/B est constant et à peu près égal à 4 pour tous les ions des éléments de transition. Cette hypothèse énoncée par Sugano et al., 1970 n'est valable que dans la mesure où la partie radiale de la fonction d'onde $R_d(r)$ est du type hydrogène. Sur cette base, ces auteurs ont proposé de représenter les niveaux d'énergie d'un ion $3d$, en champ cristallin octaédrique ou tétraédrique, en fonction de Dq et B pour une valeur fixée du rapport C/B . Ces diagrammes de Tanabe-Sugano, dont un exemple est donné Figure I-6 pour les ions $3d^3$ en coordinence octaédrique (identique à celui des ions $3d^7$ en site tétraédrique), illustre l'évolution de l'énergie E d'un niveau donné avec Dq , le tout normalisé à B , et en considérant que l'énergie du niveau fondamental (ici 4A_2) est nulle. En fait cela revient à regarder l'évolution de l'énergie d'une transition d'un niveau excité vers le niveau fondamental (ou inversement). A l'aide de ces diagrammes, il est donc possible d'avoir une idée de l'énergie des transitions électroniques et, en appliquant la règle de sélection de la multiplicité de spin, d'estimer l'intensité de ces transitions. Par exemple, pour les ions $3d^3$ en champ octaédrique, les transitions les plus intenses en absorption, seront les transitions du niveau fondamental vers un des triplets de même multiplicité : $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ et $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$.

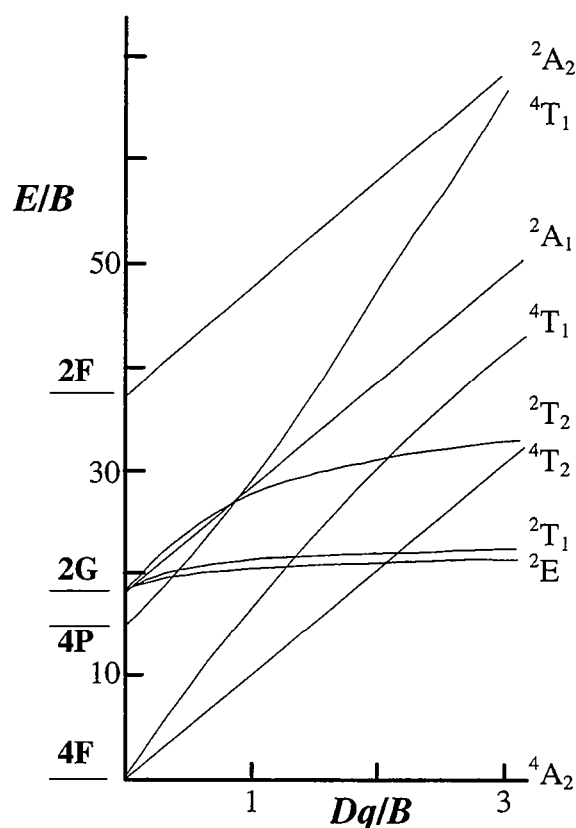


Figure I-6 : Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion $3d^3$ en champ octaédrique (ou d'ion $3d^7$ en champ tétraédrique) avec $C/B=4.8$ (modifié d'après Lee et al., 1994).

Une deuxième façon de représenter les transitions électroniques réside dans l'utilisation des courbes de configuration, déjà présentées succinctement au paragraphe § I.1.3. Les courbes d'énergie potentielle ionique de chaque niveau sont ici représentées en fonction d'une coordonnée de configuration Q (distance moyenne entre l'ion central et la première sphère de coordinence), auxquelles se superposent les niveaux vibrationnels. Nous nous placerons ici dans un modèle à une seule coordonnée de configuration et nous utiliserons l'approximation harmonique pour décrire les courbes de potentiel. De plus, nous considérerons que les fréquences de vibrations des différents niveaux sont toutes égales à ω , ce qui revient à considérer le terme $\hbar\omega$ comme l'énergie du phonon moyen.

Dans ce cas, l'énergie d'un niveau a peut s'écrire :

$$E^a(Q) = E_0^a + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_0^a)^2 \quad (\text{Eq. I-17})$$

où M est la masse effective de l'ion. En posant que l'énergie E_0^g du niveau fondamental g est nulle, l'énergie potentielle de ce niveau devient

$$E^g(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_0^g)^2 \quad (\text{Eq. I-18})$$

et celle d'un niveau excité e prend la forme

$$E^e(Q) = E_0^e + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_0^e)^2 \quad (\text{Eq. I-19})$$

$$E^e(Q) = E_{ge} - \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_0^g - Q_0^e)^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_0^e)^2 \quad (\text{Eq. I-20})$$

$$E^e(Q) = E_{ge} + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_0^g)^2 - M \omega^2 (Q_0^e - Q_0^g)(Q - Q_0^g) \quad (\text{Eq. I-21})$$

E_{ge} étant la différence d'énergie $E^e - E^g$ en $Q = Q_0^g$.

Ce modèle est appelé cas du couplage linéaire puisque la différence d'énergie $E^e(Q) - E^g(Q)$ est une expression linéaire de $Q - Q_0^g$,

$$E^e(Q) - E^g(Q) = E_{ge} - M\omega^2(Q_0^e - Q_0^g)(Q - Q_0^g) \quad (Eq. I-22)$$

La différence entre les distances d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité dépend, comme nous l'avons déjà remarqué, de la différence de couplage électron-réseau entre les deux états. On définit cette différence par le paramètre de Huang-Rhys S , tel que :

$$S = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (Q_0^e - Q_0^g) \quad (Eq. I-23)$$

c'est à dire sur la Figure I-7,

$$S = \frac{E_{dist}}{\hbar\omega} \quad (Eq. I-24)$$

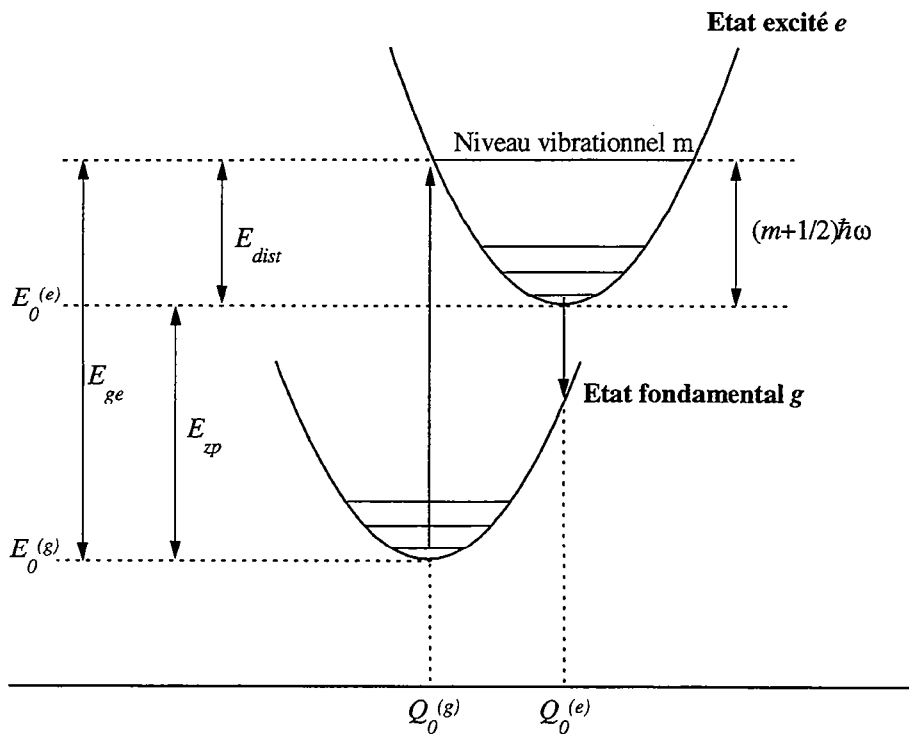


Figure I-7 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas de l'approximation harmonique identifiant les différents paramètres de ce modèle.

Les différents paramètres issus de ce modèle, S et ω , permettent de décrire les caractéristiques des bandes d'absorption et d'émission, en particulier la forme de ces bandes. Dans le paragraphe suivant, nous nous attacherons à présenter brièvement les relations existant entre ces différents paramètres.

Premièrement, la forme de la bande d'absorption, lors d'une transition du niveau g vers le niveau e , consiste en une série de fonctions delta suivant l'équation :

$$I_{ge}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S) S^m}{m!} \delta(E_{zp} + m\hbar\omega - E) \quad (\text{Eq. I-25})$$

où \hbar est le quantum de moment cinétique, m est le nombre de quanta vibrationnels au-dessus du point d'énergie nulle, et $E_{zp} = E_0^e - E_0^g$ est l'énergie de la transition zéro-phonon (Figure I-7). D'après cette dernière équation, on note que la valeur de S détermine l'intensité de chaque fonction delta, et donc que ce paramètre S contrôle la forme de la bande d'absorption. En effet, si $S = 0$, alors $Q_0^e = Q_0^g$, c'est à dire que le déplacement latéral entre les deux paraboles est nul, et donc toute l'intensité de la transition est contenue dans la raie zéro-phonon d'intensité I_0 . Lorsque S augmente, l'intensité de la raie zéro-phonon diminue, cette décroissance étant compensée par l'apparition de sidebandes vibrationnelles à une énergie égale à $m\hbar\omega$ (Figure I-8).

Deuxièmement, dans le cas d'une émission par transition électronique du niveau excité e vers le niveau fondamental g , la forme de la bande d'émission est donnée par :

$$I_{eg}(E) = I_0 \sum_n \frac{\exp(-S) S^n}{n!} \delta(E_{zp} - n\hbar\omega - E) \quad (\text{Eq. I-26})$$

n étant le nombre de quanta vibrationnels au-dessus du point d'énergie nulle du niveau fondamental. De la même façon qu'en absorption, cette bande peut être assimilée à une série de fonctions delta dont l'intensité est régit par la valeur de S . On voit que si les fréquences de vibrations des deux états sont équivalentes, *i.e.* les deux paraboles sont identiques, l'émission apparaît alors comme l'image miroir de la bande d'absorption, dont le maximum est décalé vers les basses énergies de la valeur du Stokes shift, égale à $(2S-1)\hbar\omega$. (Figure I-8).

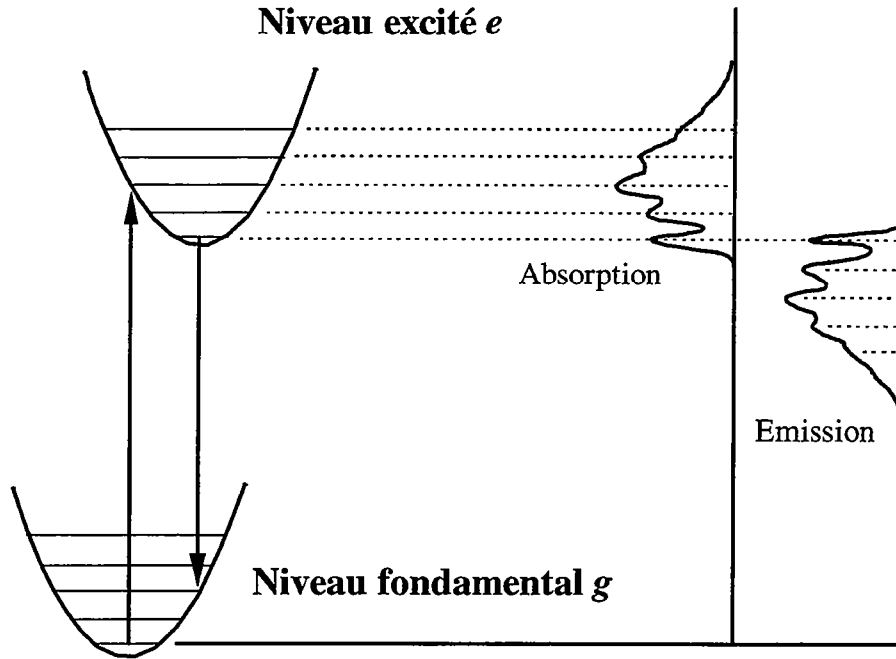


Figure I-8 : Comparaison des bandes d'absorption et d'émission à basse température, d'après le modèle de configuration à une coordonnée (modifié d'après Henderson & Imbusch, 1989).

Cependant, ce modèle apparaît bien trop simpliste et les bandes d'absorption et d'émission ne sont généralement pas des séries de fonctions delta. Ceci tient au fait qu'il n'existe pas qu'un seul phonon $\hbar\omega$ contribuant à la largeur des bandes, mais une distribution de phonons autour d'un phonon moyen $\hbar\omega_0$. Ceci se traduit par un élargissement et une convolution des fonctions delta conduisant à l'observation d'une seule bande large qui correspond à l'addition des fonction delta non-résolues.

De ce fait, la valeur de S contraint fortement la symétrie de la bande d'absorption. La Figure I-9 illustre ce dernier aspect dans le cas de valeurs de S fortes et faibles. Sur ce schéma, le maximum de la bande d'absorption apparaît à une énergie donnée par la ligne verticale reliant la base de la parabole du niveau fondamental à la parabole du niveau excité. Dans le cas d'une forte valeur de S , on remarque que cette ligne verticale intercepte la parabole supérieure dans une région où la courbure est à peu près constante. De ce fait, la bande d'absorption est approximativement symétrique, son profil étant proche d'une Gaussienne. Au contraire, pour de faibles valeurs de S , l'interception a lieu dans une région où la courbure change rapidement, on a alors une bande d'absorption asymétrique de profil Pékarien.

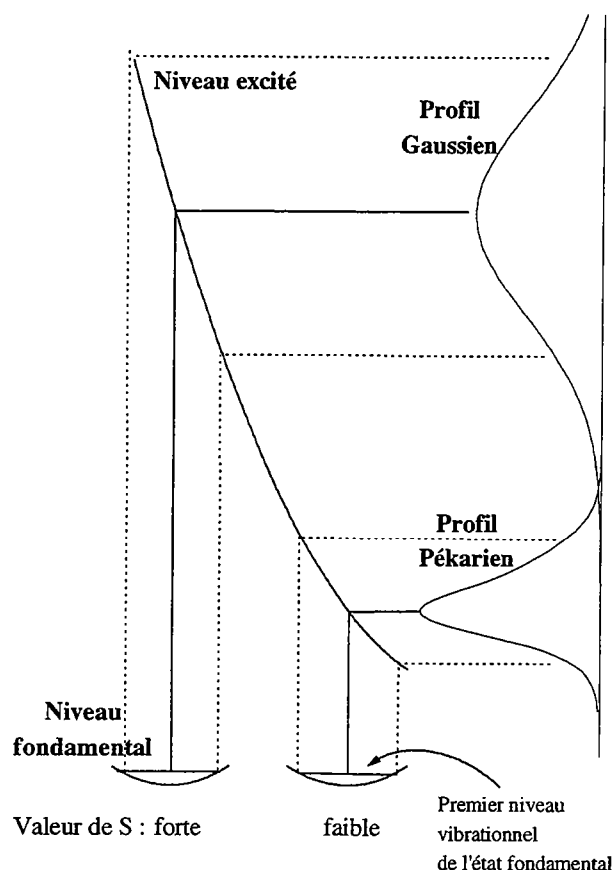


Figure I-9 : Forme et largeur d'une bande d'absorption selon la valeur S du couplage électron-réseau (modifié d'après Henderson & Imbusch, 1989).

Toutes ces considérations sur le profil des bandes d'absorption et d'émission, ne sont exactement correctes qu'à une température proche du zéro absolu. En effet, à plus haute température, il devient nécessaire de tenir compte de l'occupation thermique des niveaux vibrationnels dans les équations précédentes afin de connaître l'évolution de la forme des bandes. On peut montrer (Henderson & Imbusch, 1989) que l'effet de la température se traduit par la contribution de nouveaux états vibrationnels dans les spectres optiques. Il en résulte l'apparition de sidebandes anti-Stokes, et une augmentation de la largeur des bandes. La largeur des bandes à valeur de $S > 1$ (bandes larges) en fonction de la température peut alors s'écrire :

$$\Gamma(T) \cong \Gamma(0) \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_0}{2kT}} \quad (\text{Eq. I-27})$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, $\Gamma(0)$ la largeur de la bande à $T = 0$ K et ω_0 la fréquence moyenne de vibration.

Nous allons maintenant examiner l'apport de la méthode des moments dans la mesure des paramètres moyens du modèle à une seule coordonnée de configuration.

Dans le cas d'une bande d'émission asymétrique caractérisée par un maximum d'intensité I_0 , un centroïde $E_{(0)}$ et une largeur à mi-hauteur (FWHM) Γ , on peut définir les premier et second moments de cette bande à l'aide des paramètres S et $\hbar\omega$ du modèle de configuration à une seule coordonnée (Henderson & Imbusch, 1989) :

$$E_{(0)} = E_{zp} - S\hbar\omega \quad (\text{Eq. I-28})$$

Si l'on définit le centroïde $E_{(0)}$ par rapport à ligne zéro-phonon, on obtient alors :

$$E_{(0)} = S\hbar\omega \quad (\text{Eq. I-29})$$

On définit alors le second moment comme :

$$M_2 = S(\hbar\omega)^2 \quad (\text{Eq. I-30})$$

Enfin, si l'on considère uniquement des valeurs de S élevées, la bande peut être approximée par une Gaussienne. Dans ce cas, le second moment M_2 peut aussi s'écrire :

$$M_2 = \frac{\Gamma^2}{8 \ln 2} \quad (\text{Eq. I-31})$$

d'où l'on obtient

$$\Gamma^2 = 8 \ln 2 S(\hbar\omega)^2 \quad (\text{Eq. I-32})$$

Si on tient compte de l'élargissement de la bande avec la température, la largeur de la bande d'émission s'écrit alors :

$$\Gamma(T)^2 = \Gamma(0)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (\text{Eq. I-33})$$

avec

$$\Gamma(0)^2 = 8 \ln 2 S(\hbar\omega)^2 \quad (\text{Eq. I-34})$$

Cette méthode des moments permet donc de calculer les paramètres utilisés dans le modèle de configuration à une seule coordonnée, en suivant l'évolution de la largeur d'une bande d'émission avec la température.

Malgré les nombreuses approximations qu'il implique, le modèle de configuration à une seule coordonnée permet de décrire assez bien les phénomènes d'absorption et d'émission optique liés aux transitions électroniques. C'est en particulier un modèle très bien approprié pour décrire les différentes transitions impliquant le chrome trivalent en site octaédrique, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

I.2. - Méthodologie

I.2.1. - Spectroscopies optiques

On entend par spectroscopies optiques, les différentes méthodes permettant d'étudier les phénomènes d'absorption et d'émission du spectre visible, directement liés aux transitions électroniques décrites précédemment. Nous présenterons ici brièvement les principes généraux des spectroscopies d'absorption et de luminescence uniquement. Dans les deux cas, il s'agit d'exciter un échantillon à l'aide d'une source lumineuse intense. Les ions optiquement actifs, tels que les éléments de transitions, absorbent alors une partie du spectre incident. L'énergie ainsi absorbée peut alors être restituée sous forme d'onde lumineuse dans le cas de la luminescence, ou sous forme d'émission thermique.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, on utilise une source lumineuse couvrant une large gamme de longueur d'onde (lampe tungstène, lampe halogène). Le spectre d'absorption, représentant généralement l'absorbance (proportionnelle au coefficient d'absorption) en fonction de la longueur d'onde, est alors obtenu par comparaison du spectre incident, servant de référence, et du spectre transmis à travers l'échantillon. La Figure I-10a illustre schématiquement le principe de cette méthode.

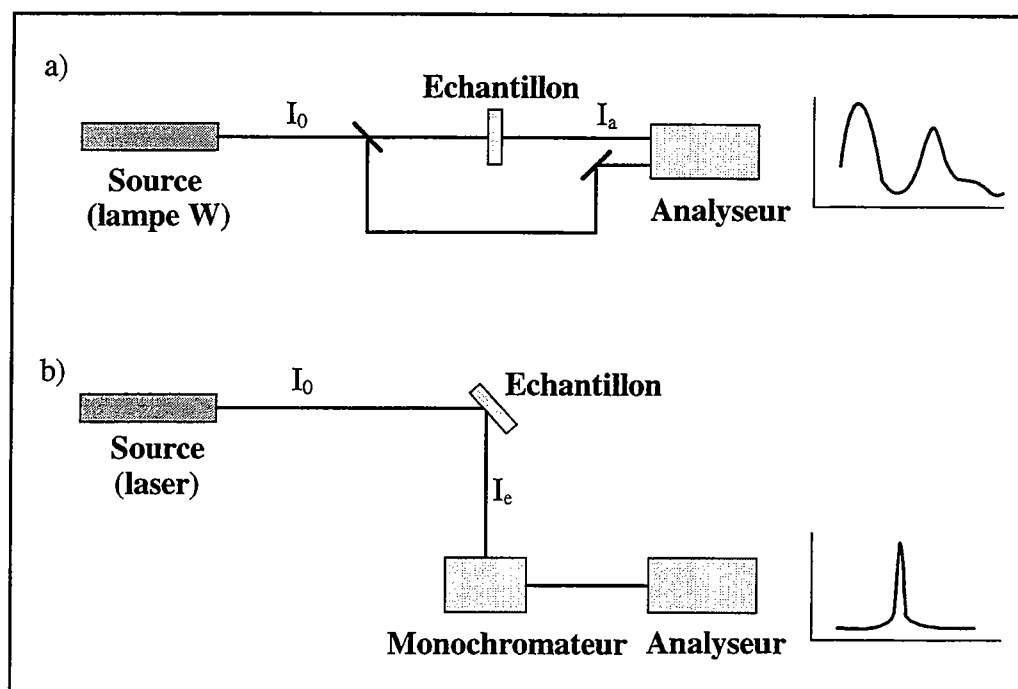


Figure I-10 : Principes généraux des méthodes de spectroscopie optiques.

a) spectroscopie d'absorption.

b) spectroscopie d'émission.

En luminescence au contraire, une raie monochromatique sert d'excitatrice, afin de ne solliciter qu'une zone étroite du domaine d'absorption. On analyse alors uniquement la lumière émise par l'échantillon à la suite de cette excitation. Etant donné que les phénomènes de luminescence sont contraint dans le temps, il est possible de décomposer temporellement le spectre d'émission d'un échantillon grâce à l'utilisation d'un laser pulsé couplé à un détecteur rapide (spectroscopie de luminescence en temps résolu). De cette façon, il est possible de discriminer les différentes transitions radiatives, et de surcroît de connaître les temps de vie des niveaux excités. Nous nous intéresserons par la suite essentiellement à la spectroscopie de luminescence non résolue dans le temps (« steady state luminescence ») où l'excitation et donc l'émission sont continues (Figure I-10b).

Une méthode dérivée de la spectroscopie d'émission consiste à utiliser un laser accordable, *i.e.* dont on peut changer la longueur d'onde, dans le but d'acquérir le spectre de luminescence pour chacune des énergies d'excitation. Cette technique, beaucoup plus raffinée, permet :

- d'une part, d'obtenir un spectre d'excitation pour une transition émissive donnée. Dans ce cas, le spectre d'excitation correspond au spectre d'absorption des transitions qui, après relaxation, permettent l'émission.

- d'autre part, d'identifier et de distinguer les système multi-sites. Il est alors possible d'acquérir le spectre d'émission d'un site donné en utilisant une énergie d'excitation adéquate.

Au cours de ce travail, ces différentes techniques ont été mis en œuvre, en particulier la spectroscopie d'absorption et d'émission. Etant donné le laser utilisé (laser Ar⁺ possédant 9 raies), nous n'avons pas pu conduire d'expériences de spectroscopie d'excitation à proprement parler, mais les informations obtenues sont proches de celles attendues lors de l'utilisation d'une telle technique.

I.2.2.- Dispositif expérimental

L'acquisition des spectres de luminescence a été conduite sur le microspectromètre Raman DilorTM XY de l'Université de Rennes I. Le principe de l'acquisition (Figure I-11) consiste à exciter un échantillon placé sous un microscope optique, équipé d'objectifs UTK40 LeitzTM ou ULWD50 OlympusTM, en focalisant à la surface de l'échantillon une raie monochromatique issue d'un laser Ar⁺. La raie excitatrice utilisée en condition normale est la raie verte à 19435 cm^{-1} (514.53 nm). La zone analysée est contrainte d'une part par le diamètre du faisceau laser, et d'autre part par l'ouverture des fentes du spectromètre et du trou confocal du microscope optique. Dans les conditions d'utilisation courantes, pour une ouverture des fentes de 200 μm et un trou confocal ouvert, l'ordre de grandeur de la zone analysée est de $100\text{ }\mu\text{m}^3$. L'émission lumineuse rétro-diffusée qui fait suite à l'excitation est collectée et dirigée vers un spectromètre à double monochromateur, comportant 2 réseaux de 1200 gr/mm (nombre de traits par millimètre), avant d'être analysée par un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Ce détecteur est composé d'un tableau de 367 diodes actives, chaque fenêtre d'acquisition étant donc constituée de 367 couples de données nombre d'onde - intensité.

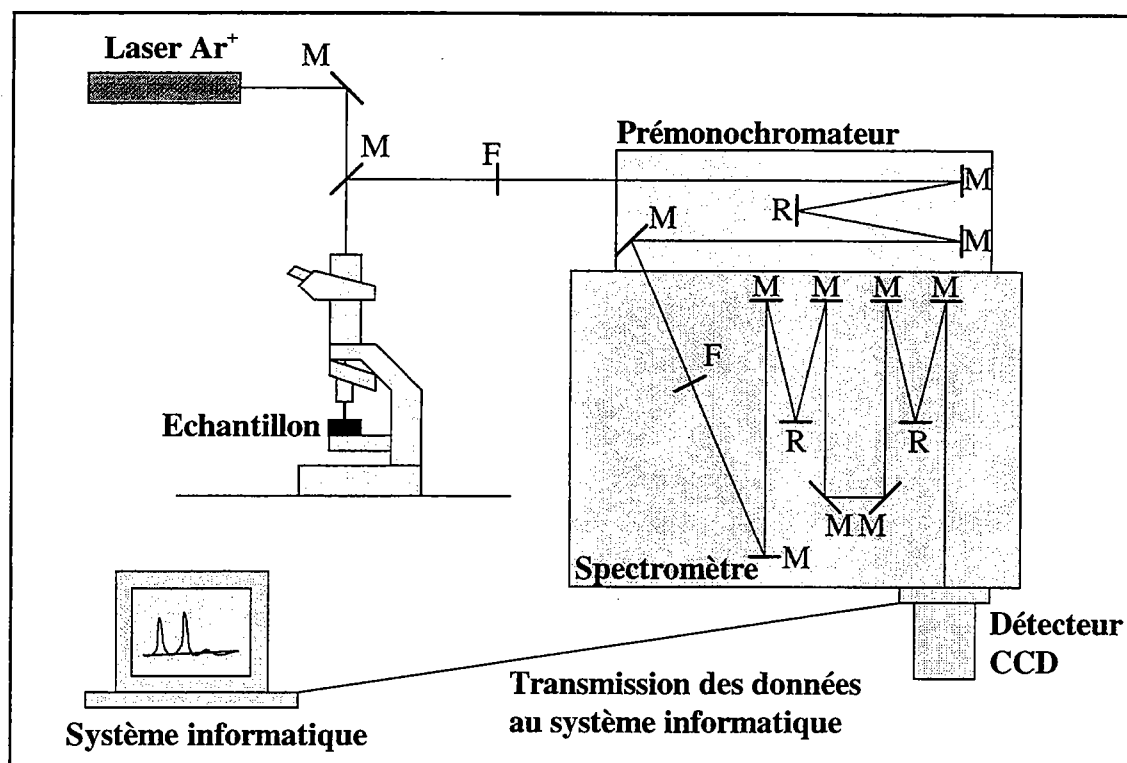


Figure I-11 : Présentation schématique du système d'acquisition (microspectromètre Raman).
M désigne les miroirs, F les fentes et R, les réseaux.

Ce type de spectromètre est destiné à l'acquisition de spectres Raman dans le domaine du visible, sur une gamme d'énergie relativement étroite, une fenêtre d'acquisition représentant quelques centaines de cm^{-1} (1000 cm^{-1} dans le vert) avec une précision de l'ordre du cm^{-1} . La nécessité d'obtenir des spectres de luminescence sur un large domaine de longueurs d'onde nous a conduit à enregistrer les spectres de luminescence par acquisition de fenêtres successives. Généralement, les spectres obtenus s'étendent de 10000 à 18000 cm^{-1} , et se composent d'environ 16 fenêtres.

I.2.3.- Méthode de traitement

L'acquisition des données de luminescence par cette méthode entraîne deux types de problèmes. Premièrement, la transmission différentielle du système optique occasionne une déformation importante des spectres lorsque l'on se dirige vers le rouge et le proche infrarouge. En effet, la transmission diminue fortement dans ce domaine de longueurs d'onde. Le second problème est lié à la non-linéarité de la sensibilité du tableau de diode, qui produit une déformation interne à chaque fenêtre d'acquisition. Cette dernière déformation peut être

sensiblement minimisée par un réglage précis et régulier du système d'acquisition (focalisation du spectre sur le CCD, réglages du chemin optique, ...).

Afin d'obtenir des spectres non déformés par le système, nous avons développé une méthode de traitement basée sur l'application d'une fonction de correction aux spectres enregistrés. Cette fonction résulte de la comparaison d'un spectre d'émission thermique acquis dans les mêmes conditions que les spectres de luminescence, et de son spectre calculé théoriquement (Figure I-12). Le spectre mesuré est obtenu sur une pastille de platine chauffée dans une cellule Leitz-Wetzlar™ 1350, la température étant obtenue précisément par l'intermédiaire d'un thermocouple Pt/Pt90Rh10. La calibration de ce thermocouple, effectuée préalablement grâce à plusieurs composés à point de fusion connu, a permis d'estimer que l'erreur entre la température donnée par le thermocouple et la température réelle au centre de la platine n'excède pas quelques degrés (± 5). Nous avons effectué la majeure partie des acquisitions de tels spectres à des températures comprises entre 1300 et 1500 K, températures auxquelles le platine émet suffisamment jusqu'au vert. De cette façon, l'émission dans le domaine le moins transmissible par l'appareillage (rouge - proche IR) est très intense, permettant ainsi une bonne correction des déformations.

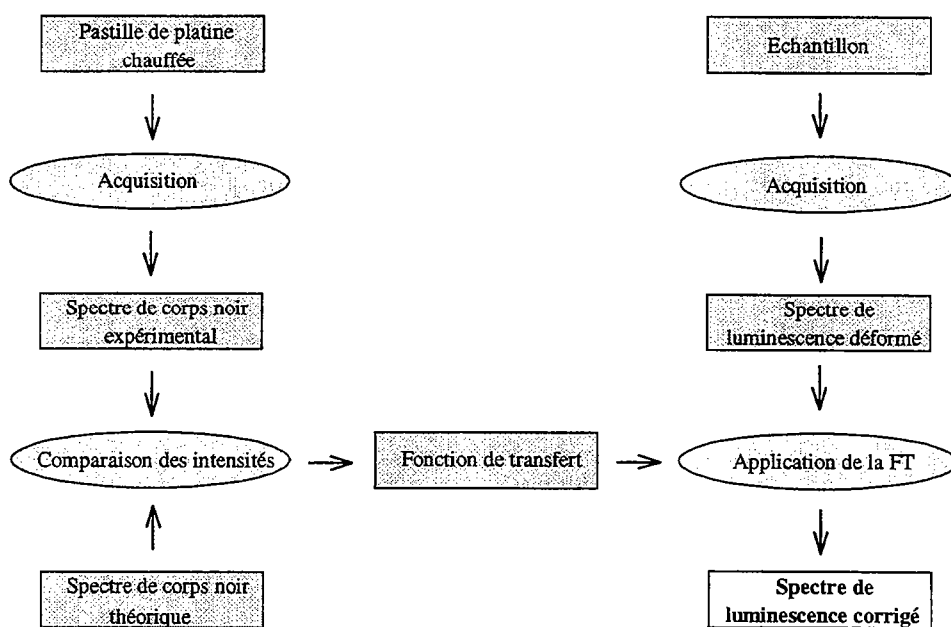


Figure I-12 : Principe de la méthode de traitement des spectres de luminescence.

Sur le même intervalle de longueurs d'onde, le spectre théorique est calculé par la loi de Planck :

$$I(\lambda, T, \varepsilon) = \frac{2\pi c^2 h \varepsilon}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T} - 1\right) \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-35})$$

où λ , T , ε , k , h et c sont respectivement la longueur d'onde, la température, l'émissivité, la constante de Boltzmann, la constante de Planck et la vitesse de la lumière. Nous nous sommes placés ici dans l'hypothèse selon laquelle le platine émet comme un corps gris, c'est à dire que son émissivité ne dépend pas de la longueur d'onde (Heinz & Jeanloz, 1987). Nous avons fixé la valeur de ε à 0.632, qui correspond à un matériau ayant une épaisseur optique (coefficient d'absorption multiplié par épaisseur) égale à 1.

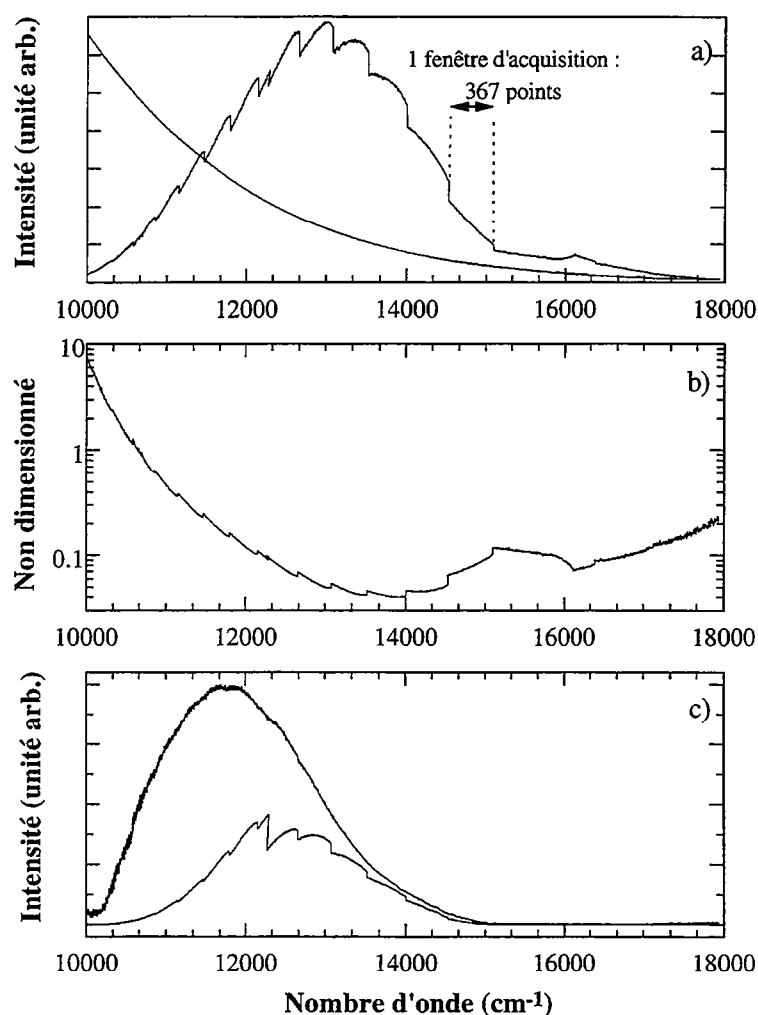


Figure I-13 : Exemples de spectre d'émission thermique permettant le calcul de la fonction de correction et de spectre de luminescence avant et après correction.

- (a) Comparaison du spectre théorique d'émission d'un corps gris et du spectre obtenu sur une pastille de platine chauffée ($T=1519$ K).
- (b) Fonction de correction.
- (c) Comparaison des spectres du Cr^{3+} dans une forstérite Mg_2SiO_4 , non - corrigé et corrigé par la fonction de correction

La fonction de correction est alors calculée, point par point sur le domaine d'acquisition, comme étant le rapport des intensités expérimentales et théoriques. Une telle fonction de correction est représentée sur la Figure I-13. On peut noter que cette fonction est quasiment constante entre 18000 et 12000 cm^{-1} , et croît fortement de 12000 à 10000 cm^{-1} , traduisant ainsi l'augmentation de l'absorption dans le proche infrarouge.

Par la suite, les spectres acquis sont corrigés par une fonction de ce type afin d'obtenir un spectre non déformé. La Figure I-13 montre un exemple du résultat d'un tel traitement.

I.2.4.- Acquisition en cellule à enclumes de diamant

Les expériences de luminescence à haute pression ont été effectuées en cellule à enclumes de diamant (CED). Cet appareillage est constitué d'un système de piston-cylindre au centre desquels sont positionnés deux diamants (Figure I-14). Un joint métallique (acier ou Inconel) percé d'un trou d'environ 200 μm dans lequel l'échantillon est introduit, est placé entre les deux petites facettes des culasses des diamants. En rapprochant les diamants l'un de l'autre, le trou, hermétiquement clos, se comprime portant de ce fait, l'échantillon à haute pression.

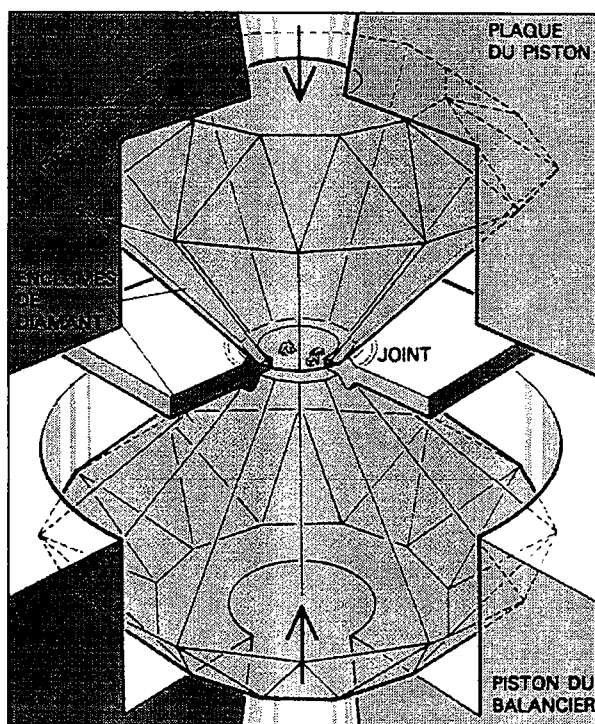


Figure I-14 : Schéma du principe de la cellule à enclumes de diamant.

Afin d'obtenir des pressions relativement hydrostatiques, le trou est rempli d'un milieu transmetteur de pression. Nous avons ici utilisé un mélange méthanol-éthanol dans les proportions 4 : 1, qui permet d'être en conditions parfaitement hydrostatiques jusqu'à 10 GPa, pression à laquelle le mélange se solidifie. Au delà, la pression régnant à l'intérieur de la cellule devient de moins en moins hydrostatique, l'échantillon (et le rubis) étant alors soumis à des contraintes déviatoriques croissantes.

Les diamants sont transparents dans le visible, c'est à dire qu'ils n'absorbent pas de lumière dans ce domaine. Par contre, la présence de défauts à l'intérieur de ceux-ci provoque généralement une luminescence dans le jaune ou le vert. Cette luminescence étant nuisible à nos expériences, nous avons utilisé des diamants de faible luminescence de type 2a. Un autre problème de luminescence parasite est lié à la mesure de la pression. En effet, celle-ci est obtenue grâce à la calibration expérimentale du décalage avec la pression de la raie R1 de la luminescence du Cr^{3+} dans le rubis (Mao et al., 1978). Cette émission étant très intense, nous avons utilisé des rubis synthétiques très faiblement dopés afin de ne pas avoir de superposition de la luminescence du rubis avec celle de nos échantillons.

I.2.5. - Analyse des spectres expérimentaux

Les spectres de luminescence obtenus ont été analysés après correction par ajustement au sens des moindres carrés par des fonctions théoriques. Les paramètres que nous avons cherché à obtenir par de tels ajustements sont le centre (ou le maximum de la bande dans le cas de profils asymétriques), la largeur ainsi que l'intensité des bandes. Nous ne détaillons pas ici le protocole d'ajustement, mais donnons quelques explications quant aux fonctions théoriques utilisées.

Les raies fines, provenant par exemple de transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ du Cr^{3+} et des sidebandes associées, ont été ajustées à l'aide de fonctions Voigt. Ce profil s'explique en tenant compte de l'élargissement homogène (profil Lorentzien) et inhomogène (profil Gaussien) des raies, la convolution des deux profils étant décrit par une fonction Voigt (Henderson & Imbusch, 1989). Cependant, dans le cas des verres, une fonction asymétrique du type Pearson IV a dû être utilisée afin de tenir compte de la distribution des différentes transitions.

Pour ce qui est des bandes larges, typiques par exemple de transitions ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ du Cr^{3+} , nous avons utilisé dans la plupart des cas une fonction Gaussienne, justifiée par la grande

valeur du paramètre de couplage spin-orbite, S (cf. § I.1.4), associé à cette transition. Une fois encore, les verres font ici exception. Comme nous le verrons dans la description des résultats, la distribution des sites d'accueil du chrome implique une certaine asymétrie des bandes larges, dont nous avons tenu compte en ayant recours à une fonction de type Bêta pour ajuster ces bandes.

I.3. - Propriétés électroniques du chrome trivalent

Le chrome est le 24^{ème} élément du tableau de Mendeleiev et a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Il est susceptible de former des cations de valence +2, +3, +4, +5, +6, mais la minéralogie terrestre superficielle du chrome est dominée par le chrome trivalent Cr^{3+} et l'ion chromate $(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)^{2-}$. Par ailleurs, les données obtenues sur les roches lunaires semblent indiquer la présence majoritaire de chrome divalent, sans doute liée à des conditions de formation des roches plus réductrices.

L'ion trivalent de configuration électronique $3d^3$ possède donc 3 électrons sur la sous-couche externe d, qui vont se répartir sur les cinq orbitales possibles. Cette configuration procure à cet ion une énergie de stabilisation (CFSE) en champ octaédrique très importante (-250 kJ/mol pour l'hexahydrate $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$). En conséquence, Cr^{3+} se distribue quasi-exclusivement dans les sites octaédriques présents dans une structure donnée.

I.3.1. - Géochimie et minéralogie du chrome

D'un point de vue géochimique, il s'agit d'un élément trace relativement "abondant" (0.13 % atomes de la Terre), présent dans les roches terrestres à une concentration variant entre quelques pour-cent et quelques ppm.

La plupart du temps, cet ion trivalent est présent sous forme de traces dans les minéraux. En effet, il n'existe que très peu de minéraux concentrant le chrome. Le rayon de cet ion en site octaédrique égal à 61.5 pm, est intermédiaire entre celui de Al^{3+} (53 pm) et celui de Mg^{2+} (72 pm). Les substitutions d'éléments tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} et Mg^{2+} par Cr^{3+} sont donc favorisées. De plus, l'existence de plusieurs solutions solides entre un pôle alumineux et un

pôle chromifère témoigne de la substitution préférentielle du chrome à la place de l'aluminium : solution solide formée par la magnésio-chromite MgCr_2O_4 et le spinelle *s.s.* MgAl_2O_4 , par le grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et l'uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Ces caractéristiques (rayon ionique, CFSE élevé) font du chrome un élément réputé comme compatible, c'est à dire incorporant préférentiellement les phases cristallisées aux liquides (coefficients de partage minéral/liquide supérieurs à 1). Ainsi, les coefficients de partage minéral/liquide basaltique s'étendent de plus de 200 pour le spinelle et la magnétite à près de 1 pour l'olivine en passant par des valeurs proches de 10 pour les grenats, et les pyroxènes. Cependant, des travaux de pétrologie à haute pression montrent une forte décroissance de ces coefficients de partage avec la pression (Trønnes et al., 1992), le chrome devenant incompatible dans les phases telles que l'olivine et les pyroxènes à des pressions supérieures à 4-5 GPa.

I.3.2.- Niveaux d'énergie

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie des transitions entre les niveaux électroniques d'un élément 3d est décrite, dans le cadre du champ cristallin fort, par diagonalisation des matrices de Tanabe-Sugano (Tanabe & Sugano, 1954a ; Tanabe & Sugano, 1954b ; Sugano et al., 1970 ; Henderson & Imbusch, 1989). Ces matrices sont calculées à partir de l'effet du champ octaédrique sur les électrons externes, pris individuellement, auquel sont ajoutées les interactions coulombiennes entre ces différents électrons 3d. L'énergie de ces multiplets est alors exprimée en fonction de trois paramètres : l'énergie du champ cristallin Dq , et les paramètres de Racah, B et C . Dans le cas du chrome trivalent en champ octaédrique, le niveau de moindre énergie, c'est à dire l'état fondamental (ground state), est le niveau 4A_2 . Ce niveau correspond à une configuration électronique dans laquelle les trois électrons externes sont de même spin et placés, chacun, sur une des orbitales de type t_{2g} . Sur le diagramme de Tanabe-Sugano du Cr^{3+} en champ octaédrique (Figure I-15), les différents niveaux d'énergie possibles sont représentés, relativement à l'énergie du niveau de base, en fonction de Dq/B pour une valeur de C/B fixée. Il est important de s'arrêter quelque temps sur ce diagramme, étant données les informations remarquables dont il recèle pour l'interprétation des spectres de spectroscopies optiques.

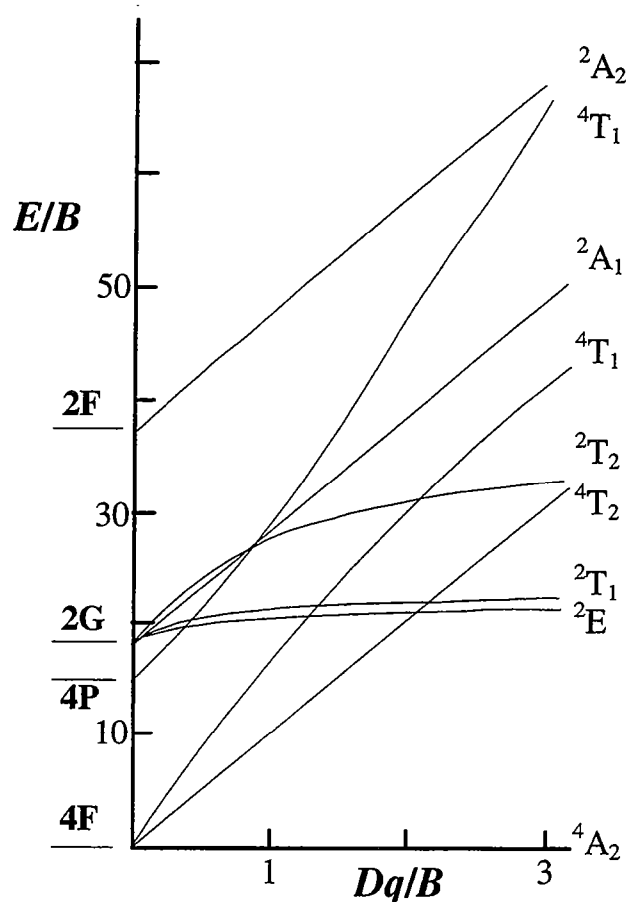


Figure I-15 : Diagramme de Tanabe-Sugano du Cr^{3+} en champ octaédrique ($C/B=4.8$).

D'après la règle de multiplicité de spin, les seules transitions autorisées s'effectuent entre le niveau fondamental 4A_2 (4F) et les niveaux excités 4T_2 (4F), 4T_1 (4F) et 4T_1 (4P). Ces transitions donnent lieu à des bandes d'absorption très intenses, en particulier ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ pour lesquelles l'énergie de transition correspond au domaine du visible. L'énergie de ces deux transitions est donnée dans le Tableau I-1, en fonction de Dq et B . D'autre part, certaines transitions, dites interdites de spin (spin-forbidden), peuvent être favorisées par un couplage de type spin-orbite. C'est le cas de la transition faisant intervenir le niveau 2E , dont le couplage spin-orbite provoque un mélange des états 2E et 4T_2 , rendant possible la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$. L'expression simplifiée de l'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (Tableau I-1) dépend essentiellement des paramètres de Racah B et C , et assez peu de Dq , le terme en B^2/Dq n'intervenant que pour moins de 5% dans cette expression.

| Transition électronique | Energie de la transition | Caractéristiques |
|-------------------------------|--|--|
| ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ | $10 Dq$ | transition autorisée, grande valeur de S, bande large |
| ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ | $15Dq+75B-(100Dq^2-180DqB+225B^2)^{1/2}$ | transition autorisée, grande valeur de S, bande large |
| ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ | $3.05C+7.9B-1.8B^2/Dq$ | transition interdite, faible valeur de S, raies étroites |

Tableau I-1 : Caractéristiques des transitions électroniques principales du Cr^{3+} en champ octaédrique.

Nous avons représenté sur la Figure I-16, un diagramme de Tanabe-Sugano simplifié, faisant apparaître les trois niveaux d'énergie qui nous intéressent plus particulièrement en spectroscopie optique (4T_1 , 4T_2 , 2E), dans un domaine restreint de valeurs de Dq/B (entre 1.5 et 3.5). Les phénomènes de luminescence n'ayant lieu qu'entre le niveau excité de plus basse énergie et le niveau fondamental, on remarque que, selon la valeur de Dq/B , le niveau émissif du Cr^{3+} en champ octaédrique est soit le doublet 2E , soit le triplet 4T_2 . Le paramètre de Huang-Rhuys, S, représentant le couplage électron-réseau, étant très différent pour les transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, les caractéristiques du spectre de luminescence, de part et d'autre du point de croisement, sont complètement différentes.

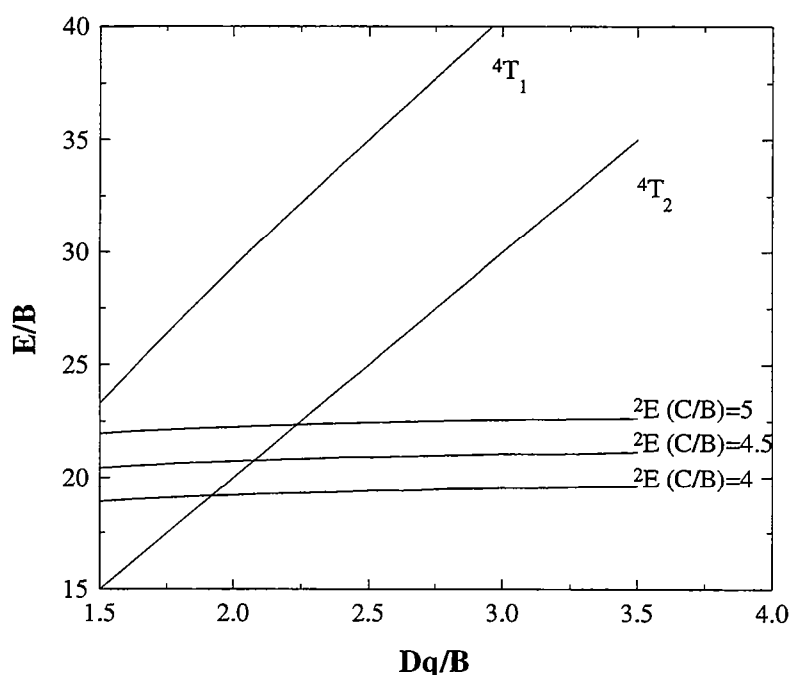


Figure I-16 : Diagramme de Tanabe-Sugano simplifié pour des valeurs de Dq/B comprises entre 1.5 et 3.5.

Dans le cas du champ faible, pour des valeurs de Dq/B inférieures à environ 2.3, le niveau de plus basse énergie est le triplet 4T_2 et la désexcitation radiative de l'ion s'effectue alors selon la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, dont le couplage électron-réseau est fort ($S > 1$). Le spectre de luminescence se caractérise alors par une bande d'émission très large, dont l'énergie est décalée de la valeur du Stokes shift (2000-4000 cm^{-1}), par rapport à la bande d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ correspondante (Figure I-17). L'énergie du niveau 4T_2 (i.e. $10Dq$) est généralement comprise entre 15000 et 18000 cm^{-1} dans les minéraux, on s'attendra donc à trouver des bandes larges typiques de transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ entre 11000 et 14000 cm^{-1} .

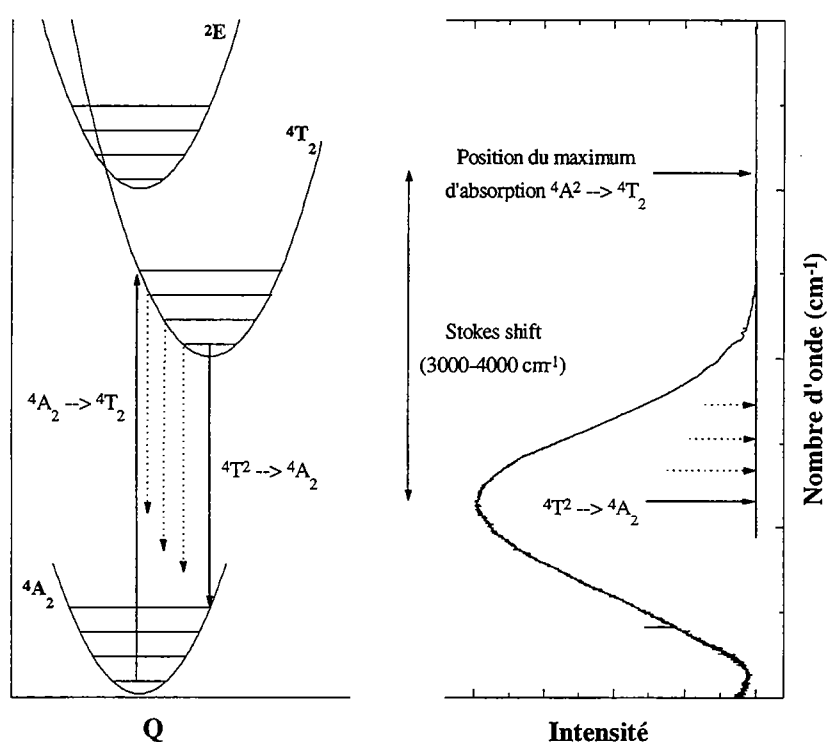


Figure I-17 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas du Cr^{3+} en champ octaédrique faible ($Dq/B < 2.3$) et spectre de luminescence associé.

Par contre, pour des valeurs de Dq/B élevées, c'est à dire dans le cas du champ cristallin fort, l'ion excité se relaxe sur le niveau fondamental à la faveur d'une transition interdite de spin, ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, caractérisée en luminescence par des lignes zéro-phonon (zero-phonon lines) auxquelles sont associées des raies vibrationnelles (sidebandes) (Figure I-18). Dans la plupart des minéraux, le champ octaédrique formé par les ligands autour du chrome, n'est pas isotrope en raison de la distorsion du site. Dans ce cas, le doublet 2E apparaît sous la forme de deux raies R1 et R2 (par levée de dégénérescence du niveau 2E sous l'effet d'un

champ non octaédrique et du couplage spin-orbite) dont la différence d'énergie, appelée "splitting" est considérée comme une mesure de la distorsion du site.

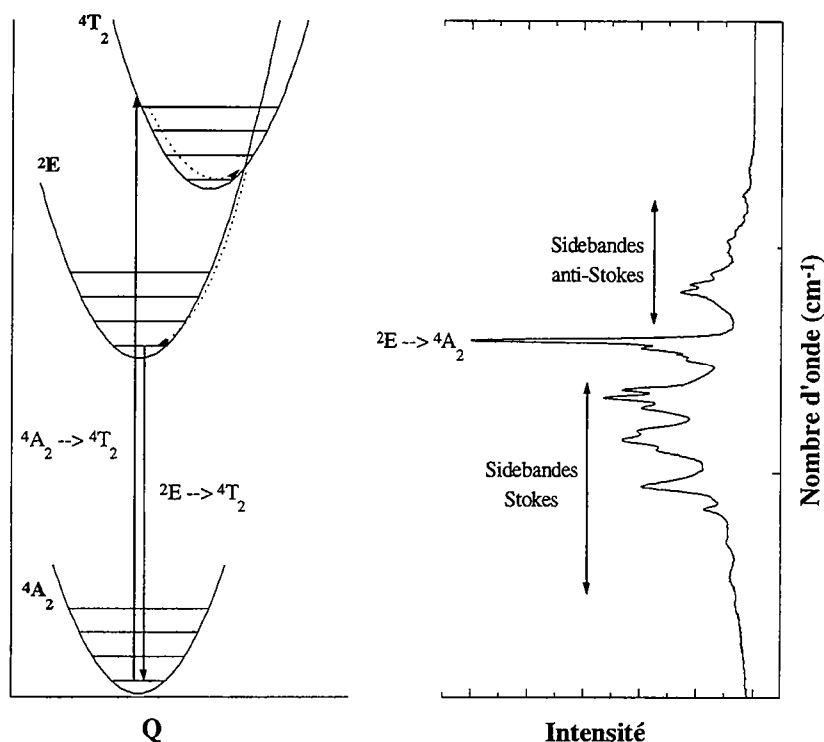


Figure I-18 : Diagramme de configuration à une seule coordonnée dans le cas du Cr^{3+} en champ octaédrique fort ($Dq/B > 2.3$) et spectre de luminescence correspondant.

Dans le cas d'un champ intermédiaire, près du point de croisement des deux niveaux d'énergie, les états $2E$, $2T_1$ et $4T_2$ sont très proches et on ne peut plus négliger les termes d'échanges (couplage spin-orbite et couplage vibronique) qui conduisent à un mélange (tunneling effect) de ces niveaux (Brawer & White, 1977 ; Yamaga et al., 1989). En conséquence, la désexcitation peut avoir lieu à partir d'un niveau comme de l'autre et on observe la superposition d'une bande large due à la transition $4T_2 \rightarrow 4A_2$ et de raies étroites $2E \rightarrow 4A_2$ même à très basse température. Cependant, la transition $4T_2 \rightarrow 4A_2$ étant fortement assistée par les phonons (paramètre S fort), son intensité sera d'autant plus importante à haute température et masquera les transitions $2E \rightarrow 4A_2$. Inversement, à basse température, les transitions zéro-phonon à partir des niveaux $2E$ seront dominantes. Ces propriétés de luminescence en champ intermédiaires sont parfaitement illustrées dans certains grenats au gallium (GSGG) (Struve & Huber, 1985).

Le point de croisement entre les niveaux d'énergie $2E$ et $4T_2$, qui détermine la transition champ faible - champ fort, et donc le type de transition émissive, ne dépend pas uniquement de

la valeur de Dq/B . En effet, au point de croisement, l'énergie de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ est équivalente à celle de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, c'est à dire, d'après le Tableau I-1,

$$10Dq = 3.05C + 7.9B - 1.8 \frac{B^2}{Dq} \quad (Eq. I-36)$$

De ce fait, le point de croisement, dont on considère généralement qu'il a lieu pour une valeur de $Dq/B = 2.3$, dépend fortement de la valeur de C (Figure I-16). Cette transition entre le champ faible et le champ fort ne peut donc être utilisée pour obtenir une mesure précise du rapport Dq/B .

I.3.3. - Travaux précédents

Contrairement à d'autres éléments de transition tels que Fe^{3+} ou Mn^{2+} (Geake et al., 1973 ; Green & Walker, 1985 ; White et al., 1986 ; Ali et al., 1993), il n'existe pas de travaux concernant la luminescence du chrome appliquée à des problématiques géologiques. Par contre, il existe un grand nombre d'études de cet ion dans les matériaux naturels par spectroscopie d'absorption (cf. Burns, 1993 pour une revue). De plus, bien que la méthode soit plus difficile à mettre en oeuvre que la spectroscopie de luminescence, il existe de nombreux résultats d'expériences d'absorption optique *in situ* à haute pression sur les minéraux (Stephens & Drickamer, 1961 ; Abu-Eid & Burns, 1976 ; Sharma & Gupta, 1989 ; Duclos et al., 1990 ; Langer et al., 1997) et les verres (Tischer & Drickamer, 1962 ; Tischer, 1968).

La majeure partie des travaux consacrés à l'étude de la luminescence du chrome trivalent porte sur les propriétés optiques de cet élément dans les oxydes. Ceci résulte, en grande partie, de l'intérêt qui est porté à cet ion dans la conception de matériaux laser (le premier laser a été mis au point à partir d'un cristal de rubis, qui n'est autre que du corindon faiblement dopé au Cr^{3+}). Dans un premier temps, les études se sont concentrées sur des solides dans lesquels Cr^{3+} occupe des sites de champ fort, dont l'émission se traduit par une transition du type zéro-phonon ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, en particulier les structures de type corindon (Schawlow et al., 1959 ; Nelson & Sturge, 1965), périclase (Schawlow, 1962 ; Imbusch et al., 1965), spinelle (Wood & Imbusch, 1968 ; Czaja et al., 1991 ; Czaja & Mazurak, 1993 ; DeBarros et al., 1994 ; Sosman et al., 1995), grenat (Burns et al., 1965 ; Nie et al., 1989 ;

Hong et al., 1995) et pérovskite (Andrews et al., 1986). Par la suite, la nécessité de développer des lasers accordables a provoqué un regain d'intérêt pour les matériaux dans lesquels la luminescence du Cr^{3+} est due à la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, qui est marquée par une large bande d'émission dans le visible. Ainsi, de nombreux travaux se sont développés non seulement sur les oxydes naturels telle que l'alexandrite (Kottke & Williams, 1983), la forsterite (Glynn et al., 1991 ; Jia et al., 1991 ; Moncorgé et al., 1991), le périclase (Castelli & Forster, 1975 ; Henry et al., 1976), ou encore la sillimanite (Wojtowicz & Lempicki, 1989) et la cyanite (Wojtowicz, 1991), mais aussi sur des matériaux synthétiques (Petermann & Huber, 1984 ; Struve & Huber, 1985 ; Smirnov & Shcherbakov, 1988 ; Yamaga et al., 1989) et surtout sur les matériaux amorphes (Andrews et al., 1981 ; Yamaga et al., 1991 ; Rasheed et al., 1991a ; Rasheed et al., 1991b ; Henderson et al., 1992). La majeure partie de ces travaux est essentiellement consacrée à la description de la luminescence à température ambiante et à basse température afin d'évaluer la capacité des phases étudiées à devenir des matériaux laser.

Nous allons détailler un peu plus les différentes études consacrées au périclase dopé à partir d'expériences de spectroscopie de luminescence, afin de présenter le type de résultats qu'on peut en attendre. Ce minéral ayant une structure et une composition chimique très simple, un grand nombre travaux a été consacré à l'étude de la luminescence du Cr^{3+} , tant d'un point de vue expérimental que d'un point de vue théorique.

Le périclase, de composition MgO , est constitué d'un empilement cubique à faces centrées d'ions Mg^{2+} et d'ions O^{2-} . Tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} , et sont rigoureusement octaédriques (symétrie $m\bar{3}m$ ou O_h). Le chrome s'incorpore donc à la structure à la faveur d'une substitution de magnésium. Etant donnée la différence de charge entre Cr^{3+} et Mg^{2+} , il est nécessaire, afin de satisfaire l'équilibre électrostatique, de créer une lacune de magnésium. De fait, le mécanisme de substitution du Cr^{3+} dans MgO est le suivant :



On peut voir sur la Figure I-19, que ce mécanisme de substitution peut engendrer plusieurs type de configuration géométrique de la lacune et des ions Cr^{3+} . La distribution des ions Cr^{3+} et des lacunes peut se faire ainsi (Carroll et al., 1985) :

- les deux ions Cr^{3+} sont isolés l'un de l'autre et sont très loin de la lacune. Ici, les sites d'accueil du chrome sont parfaitement octaédriques (sites non-compensés).

- un ion Cr^{3+} est lié à une lacune adjacente (sites compensés). Dans ce cas, deux arrangements atomiques non-équivalents sont possibles. Soit la lacune de magnésium et l'ion Cr^{3+} se trouvent alignés selon une direction $[100]$, le site d'accueil possède alors une symétrie quadratique ; soit ceux-ci sont alignés suivant une direction $[110]$, la symétrie du site étant alors orthorhombique.

- les deux ions Cr^{3+} et la lacune sont proches. On est alors en présence de dimères Cr^{3+} -lacune- Cr^{3+} qui peuvent s'agencer de trois façons : dimère linéaire suivant $[100]$ (ou une direction équivalente), dimère linéaire suivant $[110]$, ou dimère coudé, la lacune et les ions Cr^{3+} formant un angle de 90° . Les sites d'accueil possèdent alors la même symétrie que ceux associés à des paires Cr-lacune (sites quadratiques pour les Cr^{3+} du dimère $[100]$ et du dimère coudé, et sites orthorhombiques pour les ions Cr^{3+} du dimère $[110]$).

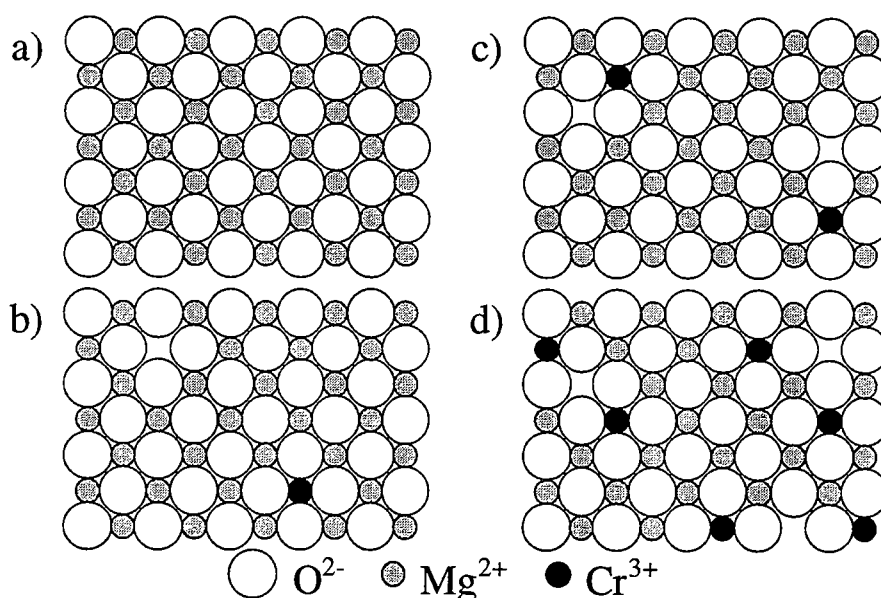


Figure I-19 : Représentation schématique dans le plan $\langle 100 \rangle$ des différents arrangements atomiques des ions Cr^{3+} et des lacunes dans le périclase dopé au chrome.

- MgO non dopé
- l'ion Cr^{3+} et la lacune sont très éloignés et n'interagissent pas entre eux. Le site du Cr^{3+} est alors parfaitement octaédrique.
- un ion Cr^{3+} et une lacune sont liés et forme une paire Cr-lacune suivant une direction $[100]$ (site quadratique) ou suivant une direction $[110]$ (site orthorhombique).
- deux ions Cr^{3+} et une lacune forme un dimère aligné suivant $[100]$ ou $[110]$ ou coudé.

Le spectre de luminescence à 77 K du périclase dopé (Henry et al., 1976) se compose d'une bande large de faible intensité, entre 10000 et 14000 cm^{-1} ayant un maximum vers 12500 cm^{-1} , et de nombreuses raies fines entre 13300 et 14300 cm^{-1} (Figure I-20a). Ce spectre est donc caractéristique de la superposition de transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de sites en champ fort, et de transitions ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de sites en champ faible. Etant donné que les durées de vie des états

excités 2E et 4T_2 diffèrent largement (de l'ordre de quelques ms pour le niveau 2E et quelques ms pour le niveau 4T_2), il est possible, en couplant un laser pulsé avec un détecteur rapide, de séparer la contribution émissive des deux types de transition. Lorsque la contribution de la composante lente de l'émission est annulée (*i.e.* transition $^2E \rightarrow ^4A_2$) (Figure I-20b), on observe uniquement la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. Inversement, en annulant la composante rapide, on identifie uniquement les transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$ et leurs sidebandes associées (Figure I-20c).

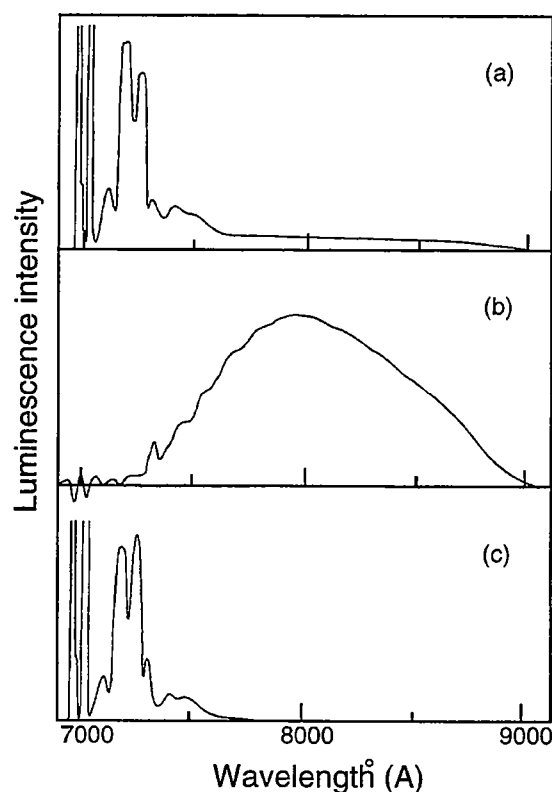


Figure I-20 : Spectre de luminescence de MgO dopé au Cr^{3+} à 77 K (Henry et al., 1976).

- a) spectre non résolu dans le temps "steady state luminescence"
- b) composante de désexcitation rapide, c'est à dire transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$
- c) composante de désexcitation lente, c'est à dire des transitions du type $^2E \rightarrow ^4A_2$

En observant plus précisément les structures présentent entre 14200 et 14300 cm^{-1} , plusieurs transitions de type $^2E \rightarrow ^4A_2$ ont été mises en évidence (Figure I-21) :

- la raie R à 14325 cm^{-1} qui est la raie zéro-phonon $^2E \rightarrow ^4A_2$. Cette transition ne montre aucun splitting et est donc caractéristique d'un site parfaitement octaédrique. Elle est donc associée à Cr^{3+} occupant les sites de symétrie cubique (Schawlow, 1962) ;

- les raies N2 à 14209 et 14302 cm^{-1} sont les raies zéro-phonon d'un niveau $^2E \rightarrow ^4A_2$ dégénéré. Des expériences de compression uniaxiale ont montré que le splitting de ce niveau était dû à la symétrie quadratique du site d'accueil du Cr^{3+} (Imbusch et al., 1965). En

conséquence, ces deux raies ont été associées au site quadratique compensé localement par une lacune selon une direction [100] (Imbusch et al., 1965 ; Fairbank & Lauminzer, 1973);

- les raies N1 à 14215 et 14308 cm^{-1} possèdent les mêmes caractéristiques que les raies N2, et sont ainsi dues à la désexcitation de Cr^{3+} dans un site quadratique. Étant donnée la forte dépendance de l'intensité de ces raies avec la concentration en chrome, il a été proposé que celles-ci soient le résultat d'une paire d'ion Cr^{3+} liée à une lacune, du type dimère linéaire suivant [100] (Imbusch et al., 1965 ; Henry et al., 1976). Cette hypothèse a été confirmée par la suite à partir de calculs théoriques des interactions d'échange entre paires Cr^{3+} -lacune- Cr^{3+} (McDonagh & Henderson, 1985 ; McMurry & Henderson, 1985) et par l'étude par RPE de ces sites (Carroll et al., 1985) ;

- plusieurs autres raies, identifiées comme N3, sont présentes sur le spectre. Sur la base de spectroscopie d'excitation, McDonagh & Henderson, 1985 suggèrent de les associer aux ions Cr^{3+} formant un dimère coudé. La comparaison de leurs résultats avec les calculs des constantes d'échange pour ce dimère confirme cette interprétation (McMurry & Henderson, 1985).

L'analyse fine des différentes raies de type ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ du spectre de luminescence de MgO a donc permis d'identifier un certain nombre de sites d'accueil du Cr^{3+} , tous de symétrie cubique ou quadratique.

En ce qui concerne la bande large provenant d'une transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, Castelli & Forster, 1975 ont suggéré d'après les bandes d'absorption associée à cette transition, qu'il ne pouvait s'agir que de Cr^{3+} en site orthorhombique, c'est à dire d'un site possédant une lacune de Mg^{2+} adjacente selon une direction [110]. Cette hypothèse a ensuite été confirmée par des expériences de spectroscopie d'excitation polarisée (Henry et al., 1976).

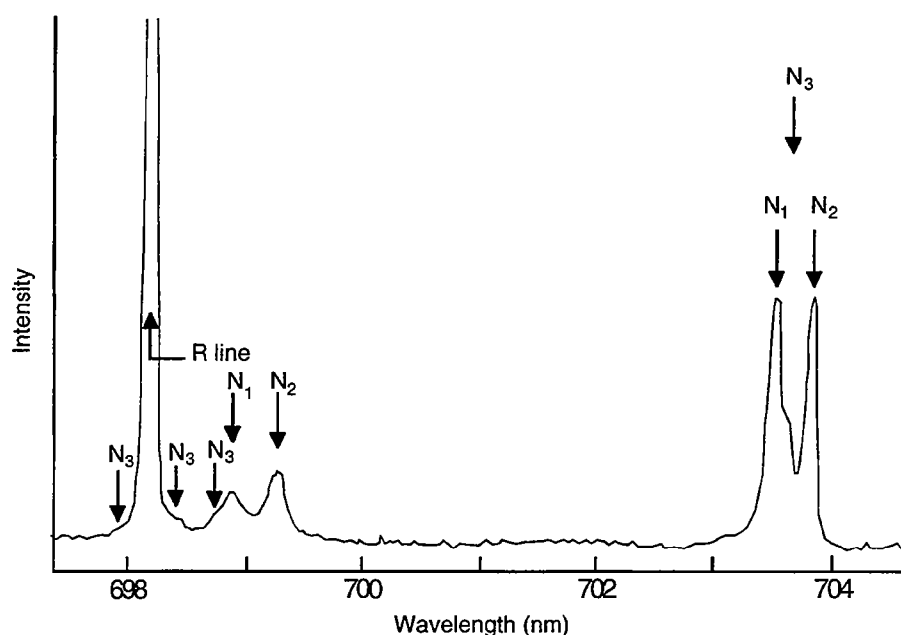


Figure I-21 : Spectre de luminescence du Cr^{3+} dans MgO à $T=90$ K, dans la région des transition du type ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (McDonagh & Henderson, 1985).

Ces résultats, qui combinent différentes méthodes expérimentales (luminescence résolu dans le temps, excitation, RPE, études polarisées) et calculs théoriques, ont donc permis d'identifier la majeure partie des sites d'accueil du chrome attendus d'après le mécanisme de substitution invoqué. Toutefois, la mise en évidence de ces sites n'a été possible qu'en raison de la structure et de la composition simple du périclase, qui autorise en particulier le calcul des différents niveaux d'énergie. Enfin, il convient de signaler que le Cr^{3+} occupe majoritairement le site octaédrique parfait, comme le montre la densité de spin des différents types de sites obtenue par RPE (Tableau I-1) (Larkin & Imbusch, 1973).

| Symétrie du site d'accueil du Cr^{3+} | Nombre de spin par cm^3 | Pourcentage |
|--|----------------------------------|-------------|
| Cubique | 17.7×10^8 | 81 |
| Quadratique | 3.2×10^8 | 15 |
| Orthorhombique | 0.85×10^8 | 4 |

Tableau I-2 : Densités de sites d'accueil du Cr^{3+} de chaque symétrie dans un échantillon de MgO dopé à 0.02-0.05 % (Larkin & Imbusch, 1973).

Les quelques travaux de luminescence à haute pression se sont portés sur la nature de la variation d'énergie négative avec la pression, "red shift", des raies R1 et R2 du niveau ${}^2\text{E}$. Une des approches proposées est basée sur le calcul théorique du déplacement de la raie R1 en

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PHASES ETUDIEES

II. - Synthèse et caractérisation des phases étudiées

La première étape de ce travail fut la synthèse des phases dopées, verres et minéraux, destinées à être étudiées par luminescence. En ce qui concerne les phases amorphes, nous sommes restreints à des compositions de systèmes simples, afin de mieux appréhender les différents paramètres intervenant dans l'incorporation des traces. Pour cela, nous avons synthétisé six verres dans le système Na_2SiO_3 - CaSiO_3 - SiO_2 afin de tester, d'une part, l'effet de la polymérisation sur les propriétés de luminescence du chrome et, d'autre part, l'influence du cation modificateur sur ces propriétés. De plus, nous avons préparé des verres dans le système MgSiO_3 (enstatite) - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (pyrope) et un verre de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside), afin d'élaborer des phases de haute pression de structure majorite et pérovskite, et des phases de basse pression : enstatite, diopside et forstérite. Enfin, nous disposons d'échantillons de spinelles de la solution solide MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 aimablement fournis par J.M. Malézieux.

Les phases ainsi synthétisées ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse chimique et structurale, dans le but de vérifier la qualité des échantillons et d'identifier les différentes phases coexistantes dans un même échantillon.

II.1. - Phases amorphes

II.1.1. - Préparation des verres dopés

Les verres étudiés ont été obtenus lors de deux cycles de synthèse effectués, l'un au Laboratoire des Verres et Céramiques de Rennes, l'autre au Laboratoire des Géomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris.

Dans le premier cas, nous avons synthétisé trois verres dans le système $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ dopés à environ 0.3 % molaire de Cr_2O_3 , dont les compositions de départ sont données dans le Tableau II-2. Ces échantillons ont été obtenus par fusion en four à induction ToccoSteel® dans un creuset de molybdène, sous atmosphère neutre de N_2 , à une température comprise entre 1200 et 1500°C pendant 15 à 30 minutes (Tableau II-1). Dans ce cas, nous avons procédé au dopage lors du mélange en proportions stoechiométriques des poudres d'oxydes (pures à environ 99%). Les verres obtenus contiennent quelque fois des traces de Cr_2O_3 probablement non-dissous lors de l'affinage.

Tous les autres verres étudiés ont été préparés au Laboratoire des Géomatériaux, par fusion sous air en creuset de platine à partir de poudres d'oxydes très pures (environ 99.99%). Dans un premier temps nous avons préparé les échantillons de verres non-dopés par fusion durant une nuit. Une fois les verres non dopés obtenus, nous avons procédé à un second broyage destinée au dopage à partir de Cr_2O_3 . L'homogénéisation des poudres a été effectuée en mortier d'agate durant au moins une demi-heure. Par la suite, nous avons effectué une seconde fusion par paliers d'une demi-heure et homogénéisation durant au moins trente minutes à haute température. Dans ce cas, les verres ainsi synthétisés sont d'une grande qualité optique, et présentent très peu d'inclusions ou de cristallites (Tableau II-1).

| Verres | Atmosphère | Temperature | Temps | Remarques |
|-----------|------------|-------------|------------|--|
| N15S85 * | N2 | - | 15-30 mn | vert clair, laiteux |
| N20S80 * | N2 | 1200-1250 | 15-30 mn | vert foncé, trace de Cr_2O_3 non dissout |
| N20C20S60 | Air | 1400-1500 | 12h + 3h | vert pomme, homogène |
| C40S60 | Air | 1600-1630 | 12h + 4h | vert foncé, homogène |
| N33S66 * | N2 | - | 15-30 mn | vert clair, hygroscopique |
| N40S60 | Air | 1400-1500 | 12h + 3h | vert-jaune, très hygroscopique |
| C25M25S50 | Air | 1550-1570 | 12h + 3h30 | vert bouteille, homogène |
| M50S50 | Air | 1630 | 12h + 4h | vert et bleu |
| M48A4S48 | Air | 1600-1630 | 12h + 5h | vert foncé, homogène |
| M43A14S43 | Air | 1570-1600 | 12h + 4h | vert olive, petits cristaux roses de spinelles |

Tableau II-1 : Conditions de synthèse et caractéristiques optiques des verres synthétisés.
Les astérisques (*) font référence aux synthèses effectuées au LVC de Rennes, les autres verres ayant été obtenus au Laboratoire des Géomatériaux de l'IPG Paris.

II.1.2. - Caractérisation des échantillons

II.1.2.1. - Analyse chimique

Dans un premier temps, nous avons analysé par fluorescence X, la composition chimique en éléments majeurs et mineurs (jusqu'à environ 100 ppm) des différents verres synthétisés. Ces mesures ont été effectuées sur perles après dilution d'une prise d'essai de plusieurs milligrammes (entre 0.75 et 0.40 g) dans un fondant de composition $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Ces résultats (Tableau II-2) permettent de faire deux remarques principales :

- les compositions de verres obtenues sont conformes, en éléments majeurs, aux compositions de départ excepté pour le verre $\text{N}_{20}\text{S}_{80}$, pour lequel il y a sans doute eu évaporation de sodium lors de la synthèse ;
- le pourcentage de Cr_2O_3 est systématiquement plus faible que celui attendu (sans doute par contamination du creuset).

| Verres | Composition de départ (% molaire) | | | | | | Analyse Fluorescence X (% molaire) | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | Cr ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | |
| N ₁₅ S ₈₅ | 85.0 | - | - | - | 15.0 | 0.5 | 85.57 | 0.07 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 14.23 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.07 | |
| | | | | | | | 85.63 | 0.08 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 14.14 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | |
| N ₂₀ S ₈₀ | 80.0 | - | - | - | 20.0 | 0.3 | 84.08 | 0.10 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 15.48 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.24 | |
| N ₃₃ S ₆₆ | 66.0 | - | - | - | 33.0 | 0.5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| N ₄₀ S ₆₀ | 60.0 | - | - | - | 40.0 | 0.4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| N ₂₀ C ₂₀ S ₆₀ | 60.0 | - | - | 20.0 | 20.0 | 0.4 | 60.04 | 0.06 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 20.49 | 19.26 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.11 | |
| C ₄₀ S ₆₀ | 60.0 | - | - | 40.0 | - | 0.4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| C ₂₅ M ₂₅ S ₅₀ | 50.0 | - | 25.0 | 25.0 | - | 0.4 | 49.57 | 0.09 | 0.02 | 0.00 | 24.68 | 25.45 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.18 | |
| M ₅₀ S ₅₀ | 50.0 | - | 50.0 | - | - | 0.4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| M ₄₈ A ₄ S ₄₈ | 48.0 | 4.0 | 48.0 | - | - | - | 48.18 | 4.02 | 0.02 | 0.00 | 47.74 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | |
| M ₄₈ A ₄ S ₄₈ | 48.0 | 4.0 | 48.0 | - | - | 0.4 | 48.11 | 4.00 | 0.03 | 0.00 | 47.65 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.17 | |
| M ₄₃ A ₁₄ S ₄₃ | 43.0 | 14.0 | 43.0 | - | - | 0.4 | 42.85 | 14.06 | 0.02 | 0.00 | 42.90 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.15 | |

Tableau II-2 : Compositions de départ et résultats d'analyses de fluorescence X des éléments majeurs et intermédiaires des verres synthétisés.

II.1.2.2.- Absorption optique

Les spectres d'absorption de ces verres ont été acquis afin de vérifier les états de valence du chrome et de calculer les paramètres du champ cristallin associé à Cr^{3+} . Ces spectres ont été obtenus au Mineral Physics Unit à University College of London sur un spectromètre d'absorption BrukerTM IFS 88 dans le visible (9000-20000 cm^{-1}) et le proche UV (18000-26000 cm^{-1}). Ceux-ci sont comparables aux spectres d'absorption publiés précédemment (Tischer & Drickamer, 1962 ; Tischer, 1968 ; Brawer & White, 1977 ; Andrews et al., 1981 ; Rasheed et al., 1991a ; Henderson et al., 1992). Les bandes d'absorption intenses vers 15000 cm^{-1} et 22000 cm^{-1} proviennent des transitions $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ et $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ et démontrent la présence majoritaire de Cr^{3+} .

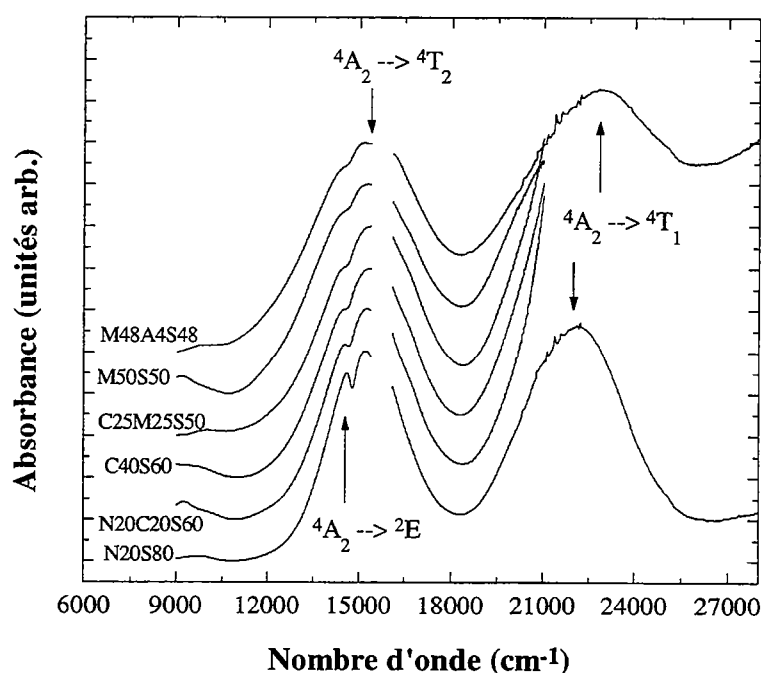


Figure II-1 : Spectres d'absorption optique des verres dopés au chrome étudiés.

Nous présentons dans le Tableau II-3, les résultats de l'ajustement de fonctions gaussiennes aux spectres expérimentaux. Les énergies maximales des bandes $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ et $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ ont permis de calculer les paramètres du champ cristallin B et Dq, et ainsi d'obtenir le rapport Dq/B. Il est important de souligner ici que ces résultats sont à prendre avec une certaine réserve, en particulier l'ajustement de la bande liée à la transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$. En effet, dans la région d'absorption comprise entre 14000 cm^{-1} et 16500 cm^{-1} dans les verres silicatés dopés au Cr^{3+} , plusieurs bandes dont l'assignation est parfois discuté se superposent. A partir

du diagramme de Tanabe-Sugano, on note que pour une gamme de valeurs de Dq/B identiques à celles observées dans les verres silicatés (1.7 - 2.4), on se trouve dans la région du croisement entre le niveau 4T_2 et les niveaux 2E et 2T_1 . Il a été mis en évidence (Brawer & White, 1977) que dans ce cas, ces niveaux d'énergie interagissent fortement entre eux par couplage de type spin-orbite, et avec les vibrations du réseau. De ce fait, le maximum de la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ n'indique pas la valeur moyenne de Dq , mais une valeur approchée un peu supérieure.

| Verres | $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (cm^{-1}) | $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (cm^{-1}) | $^4A_2 \rightarrow ^2E$ (cm^{-1}) | Dq (cm^{-1}) | B (cm^{-1}) | Dq/B |
|-------------------------|---|---|---|------------------------------|-----------------------------|--------|
| $N_{14}S_{86}$ | 15240 | 21540 | 14620 | 1524 | 637 | 2.39 |
| $N_{16}S_{84}$ | 15210 | 22120 | 14590 | 1521 | 727 | 2.09 |
| $N_{20}C_{20}S_{60}$ | 15310 | - | 14520 | 1531 | - | - |
| $C_{40}S_{60}$ | 15450 | - | 14490 | 1545 | - | - |
| $C_{25}M_{25}S_{50}$ | 15480 | - | 14440 | 1548 | - | - |
| $M_{50}S_{50}$ | 15250 | 22910 | 14480 | 1525 | 854 | 1.79 |
| $M_{48}A_4S_{48}$ | 15210 | 22450 | 14410 | 1521 | 780 | 1.95 |
| $M_{43}A_{14}S_{43}$ | 15340 | 22430 | - | 1534 | 753 | 2.04 |
| <hr/> | | | | | | |
| $N_{14}C_{10}S_{72}$ a) | 15190 | 22930 | - | 1519 | 871 | 1.74 |
| $N_{39}S_{60}$ b) | 15610 | 22180 | 14400 | 1561 | 669 | 2.33 |
| $N_{26}S_{72}$ b) | 15645 | 22150 | 14450 | 1565 | 665 | 2.35 |
| $N_{15}S_{83}$ b) | 15680 | 22100 | 14400 | 1568 | 647 | 2.42 |
| NCS c) | 15200 | 22250 | 14760 | 1520 | 750 | 2.03 |
| $N_{21}C_9S_{71}$ d) | 15552 | 22727 | 14616 | 1555 | 759 | 2.05 |
| $N_{25}S_{75}$ e) | 15450 | - | 14600 | 1545 | 703 | 2.20 |

Tableau II-3 : Energies des niveaux électroniques du Cr^{3+} dans les verres obtenues par analyse des spectres d'absorption optique.

a) Tischer & Drickamer, 1962

b) Tischer, 1968

c) Andrews et al., 1981

d) Rasheed et al., 1991a

e) Brawer & White, 1977

Néanmoins, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment pour les verres dopés au chrome (Tischer & Drickamer, 1962 ; Tischer, 1968 ; Brawer & White, 1977 ; Andrews et al., 1981 ; Rasheed et al., 1991a ; Henderson et al., 1992). Ces données mettent en évidence qu'il n'y pas d'évolution significative de la valeur de Dq sur toute la série des verres silicatés, celle-ci étant comprise entre 1520 et 1550 cm^{-1} . Par contre, la Figure II-1 montre une augmentation significative de la largeur des bandes le long de la série : $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$. De plus, l'énergie de la transition $^4A_2 \rightarrow ^2E$, de faible intensité car interdite de spin, diminue le long de cette même série.

Ces données d'absorption optique sur nos verres dopés indique donc la présence fortement majoritaire du chrome dans son état de valence 3+. L'ajustement de ces spectres montre, d'autre part, que la valeur moyenne de l'énergie du champ cristallin évolue très peu en fonction de la composition, au contraire de la largeur des bandes et de la position de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$.

II.1.2.3. - Résonance Paramagnétique Electronique

Des spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en bande X ($\nu = 9.4$ GHz) ont été enregistrés sur l'ensemble de ces verres dans le but de doser la teneur en Cr^{3+} de nos échantillons. Ces spectres ont été obtenus avec un spectromètre BrukerTM ESP 300 E au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris. Pour cela, nous avons préparé des tubes contenant le même volume de poudre de verre, en prenant soin de noter la masse de chaque échantillon. Ces spectres RPE sont présentés sur la Figure II-2. Dans le domaine de bas champ magnétique, ces spectres se caractérisent par la superposition de deux signaux :

- un signal large dominant vers 1350 Gauss ($g = 4.92$) attribué à du Cr^{3+} et résultant de la convolution du signal intrinsèque de chaque site d'accueil sur toute la population de sites ;
- un signal plus étroit et moins intense avec une valeur de g proche de 4.3 sans doute due à la présence de Fe^{3+} (Stoßer et al., 1996).

Dans la région autour de $g = 2$ (3000-4000 Gauss), on observe une nette différence entre les verres sodiques et les autres verres silicatés. Dans les verres calciques et magnésiens, le spectre est dominé par un signal à g égale à 1.98, typique de Cr^{3+} . Par contre dans les verres sodiques, un signal complexe entre 3100 et 3700 Gauss se superpose au signal du Cr^{3+} . Ce

signal complexe évolue en fonction de la teneur de sodium du verre. En effet, ce signal diminue fortement pour la composition intermédiaire $N_{20}C_{20}S_{60}$, et disparaît complètement dans le verres $C_{40}S_{60}$. Celui-ci pourrait être dû à des interactions superhyperfines entre Cr^{3+} et les seconds voisins, et plus particulièrement à des interactions Na^+-Cr^{3+} .

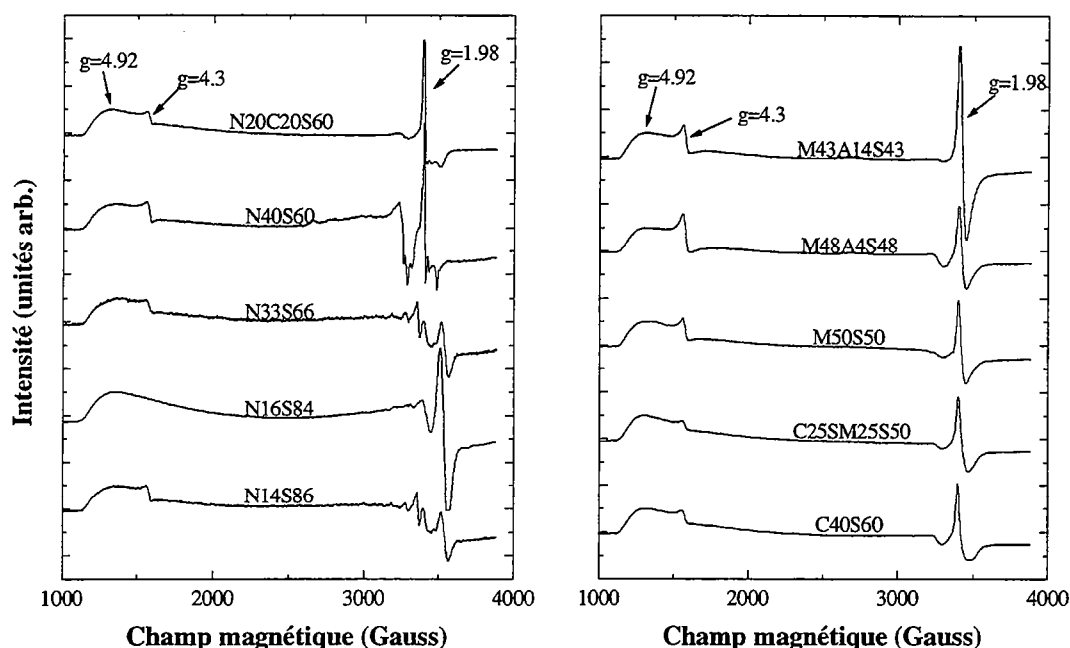


Figure II-2 : Spectres de RPE des verres dopés au chrome.

Quoiqu'il en soit, les signaux RPE dominants dans la région comprise entre 900 et 3900 Gauss sont dus au Cr^{3+} . Nous nous sommes donc servis de ces spectres afin de quantifier le pourcentage de Cr^{3+} présent dans les échantillons. En effet, en utilisant des paramètres d'acquisition identiques (gain, modulation d'amplitude et puissance), il est possible de calculer des rapports de concentrations en prenant soin de respecter quelques précautions (Calas, 1988). Tout d'abord, le volume d'échantillon de chaque tube doit être comparable, et les tubes doivent être placés au centre de la cavité. Le spectre expérimental étant la dérivée de l'absorbance, le nombre de spin est proportionnel à la double intégrale de ce signal, normalisée au gain et à la masse de l'échantillon. Nous avons représenté en Figure II-3, l'intégrale de l'absorbance normalisée de chaque échantillon en fonction du pourcentage de Cr_2O_3 obtenu par fluorescence X. La variation linéaire obtenue montre que le rapport de chrome trivalent sur le chrome total (tous les états de valence) est constant dans les verres étudiés. Les résultats d'absorption optique ayant montré que le Cr^{3+} est dominant, nous avons donc estimé la

concentration en Cr^{3+} de chaque échantillon à l'aide de la droite ajustée à ces points expérimentaux (Tableau II-4).

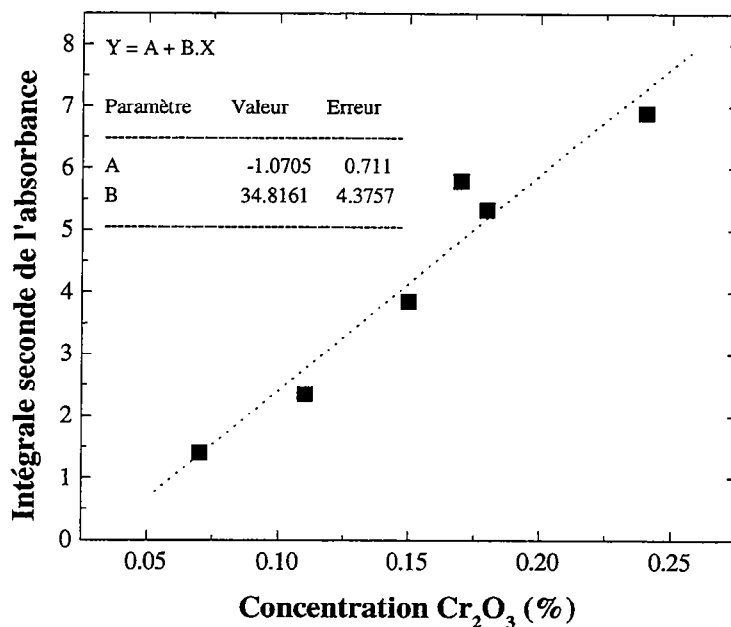


Figure II-3 : Valeur de l'intégrale seconde de l'absorbance en fonction de la teneur en Cr_2O_3 analysée par fluorescence des rayons X.

| Echantillon | Concentration (résultats FX) | Double intégrale | Gain | Masse | Aire normalisée | Concentration calculée |
|---|---------------------------------|---------------------|------|--------|-----------------|---------------------------|
| $\text{N}_{14}\text{S}_{86}$ | 0.07 | 1.8529 | 20 | 0.0659 | 1.4059 | 0.07 (0.025) |
| $\text{N}_{16}\text{S}_{84}$ | 0.24 | 1.0518 | 2.5 | 0.0611 | 6.8856 | 0.23 (0.020) |
| $\text{N}_{33}\text{S}_{66}$ | -- | 0.4466 | 8 | 0.0469 | 1.1903 | 0.06 (0.025) |
| $\text{N}_{40}\text{S}_{60}$ | -- | 1.3455 | 10 | 0.0784 | 1.7162 | 0.08 (0.025) |
| $\text{N}_{20}\text{C}_{20}\text{S}_{80}$ | 0.11 | 1.0921 | 5 | 0.0929 | 2.351 | 0.10 (0.020) |
| $\text{C}_{40}\text{S}_{60}$ | -- | 0.8613 | 1.6 | 0.1093 | 4.9253 | 0.17 (0.025) |
| $\text{C}_{25}\text{M}_{25}\text{S}_{50}$ | 0.18 | 1.9741 | 3.2 | 0.1158 | 5.3273 | 0.18 (0.022) |
| $\text{M}_{50}\text{S}_{50}$ | -- | 1.3008 | 3.2 | 0.0903 | 4.5017 | 0.16 (0.011) |
| $\text{M}_{48}\text{A}_4\text{S}_{48}$ | 0.17 | 2.0422 | 3.2 | 0.1102 | 5.7913 | 0.20 (0.015) |
| $\text{M}_{43}\text{A}_{14}\text{S}_{43}$ | 0.15 | 0.9294 | 3.2 | 0.0755 | 3.8468 | 0.14 (0.015) |

Tableau II-4 : Paramètres de l'acquisition des spectres de RPE des verres dopés et résultats de l'analyse en concentration.

Afin d'explorer les capacité de dosage du Cr^{3+} par luminescence, nous avons comparé les résultats obtenus par RPE à l'intensité maximale de la bande de luminescence attribuée au chrome trivalent normalisée au temps d'acquisition (Figure II-4). On note que si la tendance générale est correcte, c'est à dire que l'intensité augmente avec la concentration, la dispersion des points ne peut permettre une analyse précise de la concentration. Ceci s'explique aisément en raison des propriétés de désexcitation non-radiatives associées à la bande large de luminescence du Cr^{3+} dans les verres. Ceci sera discuté plus en détail au paragraphe § III.3.

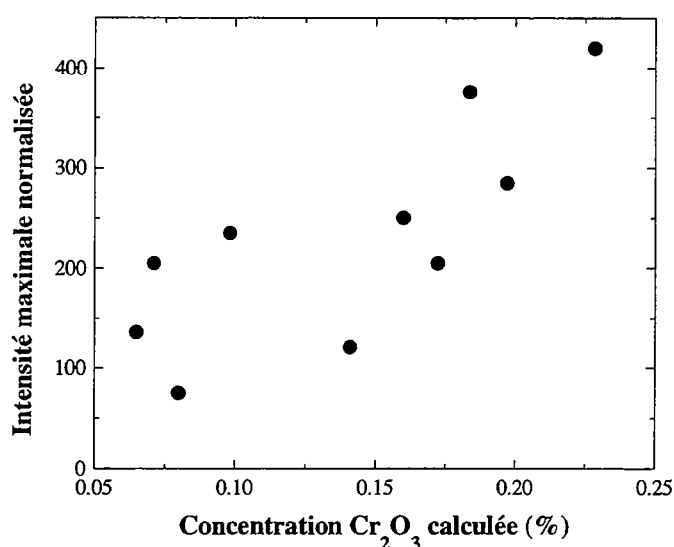


Figure II-4 : Intensité maximale de la bande de luminescence du Cr^{3+} dans les verres en fonction de la concentration calculée d'après l'analyse des spectres RPE.

II.2.- Phases cristallines

II.2.1. - Préparation et caractérisation des minéraux de basse pression

Les phases cristallines de basse pression, enstatite et diopside, ont été obtenues directement par croissance cristalline à partir des liquides de compositions MgSiO_3 et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Le diopside a été synthétisé par cristallisation et croissance sous la température du liquidus et trempe lente. Nous avons ainsi obtenu des cristaux de diopside allongés de couleur

bleue et verte. La couleur des diopsides synthétiques a été la cause de nombreuses controverses. D'après Ikeda & Yagi, 1977 et Ikeda & Yagi, 1982, la présence de Cr^{3+} en site tétraédrique est responsable de la couleur bleue de certains diopsides synthétiques. Au contraire, Mao et al., 1972 et Burns, 1993 préfèrent attribuer la couleur bleue à du Cr^{2+} en site octaédrique. Cette dernière attribution nous paraît plus raisonnable, d'une part, étant donnée la forte énergie de stabilisation du Cr^{3+} en champ octaédrique, et d'autre part, en raison du spectre d'absorption de cet échantillon. En effet, le spectre d'absorption optique obtenu sur l'échantillon de diopside bleu (Figure II-5), montre la coexistence de 7 bandes principales et d'une raie étroite. L'assignation des bandes d'absorption est résumé dans le Tableau II-5. Il n'y a ici aucun doute quant à l'assignation des bandes à 14547, 15523 et 22102 cm^{-1} à du chrome trivalent en champ octaédrique. On note d'autre part, une forte similitude dans la position des bandes d'absorption à 9426, 11917 et 13254 cm^{-1} avec celles présentes dans le spectre du Cr^{2+} aqueux, en champ octaédrique (Burns, 1993). Il semble donc que le spectre d'absorption reflète bien la coexistence de deux états de valence du chrome, d'autant plus que la bande très large à 27855 cm^{-1} peut être attribuée à des phénomènes de transfert de charges entre Cr^{2+} et Cr^{3+} .

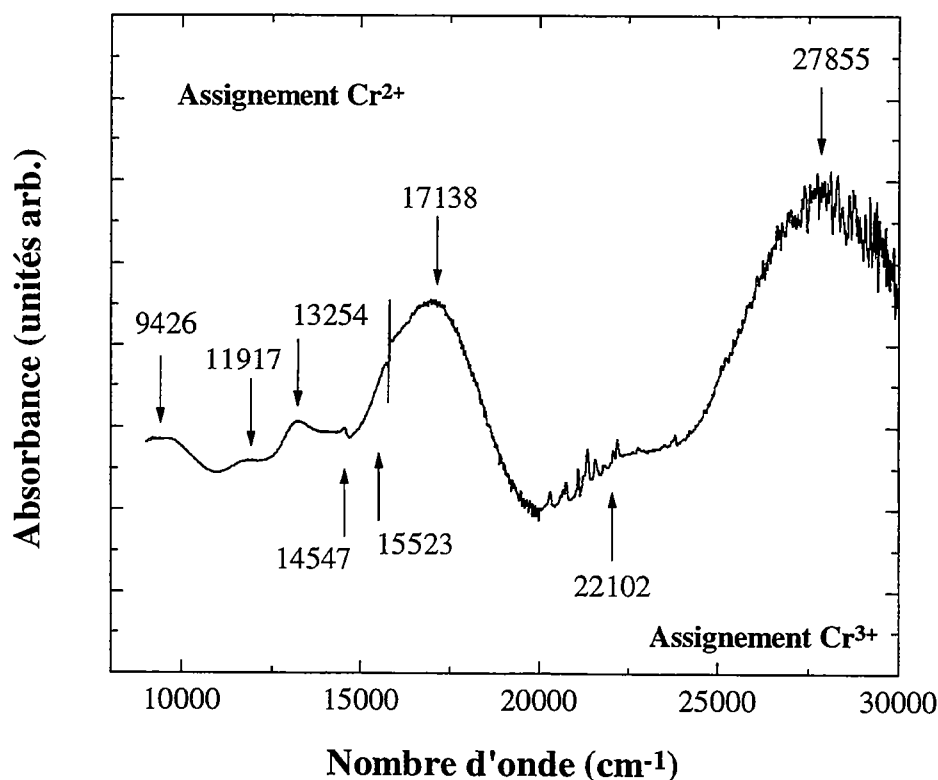


Figure II-5 : Spectre d'absorption optique du diopside bleu et assignation des bandes.

| Positions des bandes | Positions des bandes dans un diopside bleu (en cm^{-1}) ^a | Positions des bandes dans $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (en cm^{-1}) ^b | Positions des bandes dans un diopside vert (en cm^{-1}) ^a | Assignment |
|----------------------|--|--|--|--|
| 9426 | 9200 | 9500 | | Cr^{2+} |
| 11917 | 11900 | 11500 | | Cr^{2+} |
| 13254 | 13300 | 13900 | | Cr^{2+} |
| 14547 | | | | $\text{Cr}^{3+} (^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E})$ |
| 15523 | | | 15500 | $\text{Cr}^{3+} (^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2)$ |
| 17138 | | 17000 | | Cr^{2+} |
| 22102 | | | 22000 | $\text{Cr}^{3+} (^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1)$ |
| 27855 | | | | Transfert de charge ? |

Tableau II-5 : Assignment des bandes d'absorption du diopside bleu.

^a - Mao et al., 1972.^b - Burns, 1993.

Dans le cas de la préparation de l'échantillon d'enstatite, la croissance s'effectue de façon spontanée lors de la trempe du verre. Nous avons ainsi obtenu des cristaux d'enstatite vert-gris à bleu en surface de la bille de verre, là où le refroidissement a été le plus rapide. Les spectres d'absorption obtenus sur ces échantillons sont assez médiocres, mais montrent, de la même façon que dans le diopside, des bandes à 9800 et 17600 cm^{-1} qui semblent indiquer la coexistence de chrome divalent avec le chrome trivalent.

Une forstérite dopée a été synthétisée à partir d'un verre de composition $\text{M}_{48}\text{A}_4\text{S}_{48}$ par fusion à environ 1400-1500°C dans un fil de platine et addition de Cr_2O_3 à haute température. A cette température, il se produit une évaporation de silice qui provoque la cristallisation de forstérite au fur et à mesure que la composition globale de l'échantillon change. L'échantillon a alors été trempé et un mélange de forstérite et d'enstatite alumineuse obtenu. Le dopage de cet échantillon n'a pu être contrôlé précisément, ayant été effectué par adjonction de poudre de Cr_2O_3 , au cours de la fusion. Cet échantillon étant très petit et coexistant avec de l'enstatite, nous n'avons pas pu effectuer de spectres d'absorption. On peut noter cependant, que l'échantillon présente une couleur blanche, sans aucune nuance de vert, ce qui semble indiquer une faible concentration en chrome.

Ces phases de basse pression ont été caractérisées par spectroscopie Raman. Les spectres de la forstérite, du diopside et de l'enstatite synthétiques étudiés sont présentés Figure II-6. Sur le spectre de la forstérite, cinq des raies (824, 857, 878, 919, 964 cm^{-1}) sont attribuables aux vibrations des tétraèdres SiO_4 (Piriou & McMillan, 1983), la raie à 1025 cm^{-1} étant due à l'enstatite alumineuse coexistante. Les raies visibles sur le spectre du diopside sont typiques d'un clinopyroxène de structure $C2/c$ et sont comparables à celles obtenues précédemment (Chopelas & Boehler, 1992). Par ailleurs, le spectre Raman de l'enstatite indique que l'on est ici en présence de la phase de basse pression et basse température (low clinoenstatite), de structure $P2_1/c$, en raison de la présence du doublet à 660-680 cm^{-1} (Ross & Reynard, 1995).

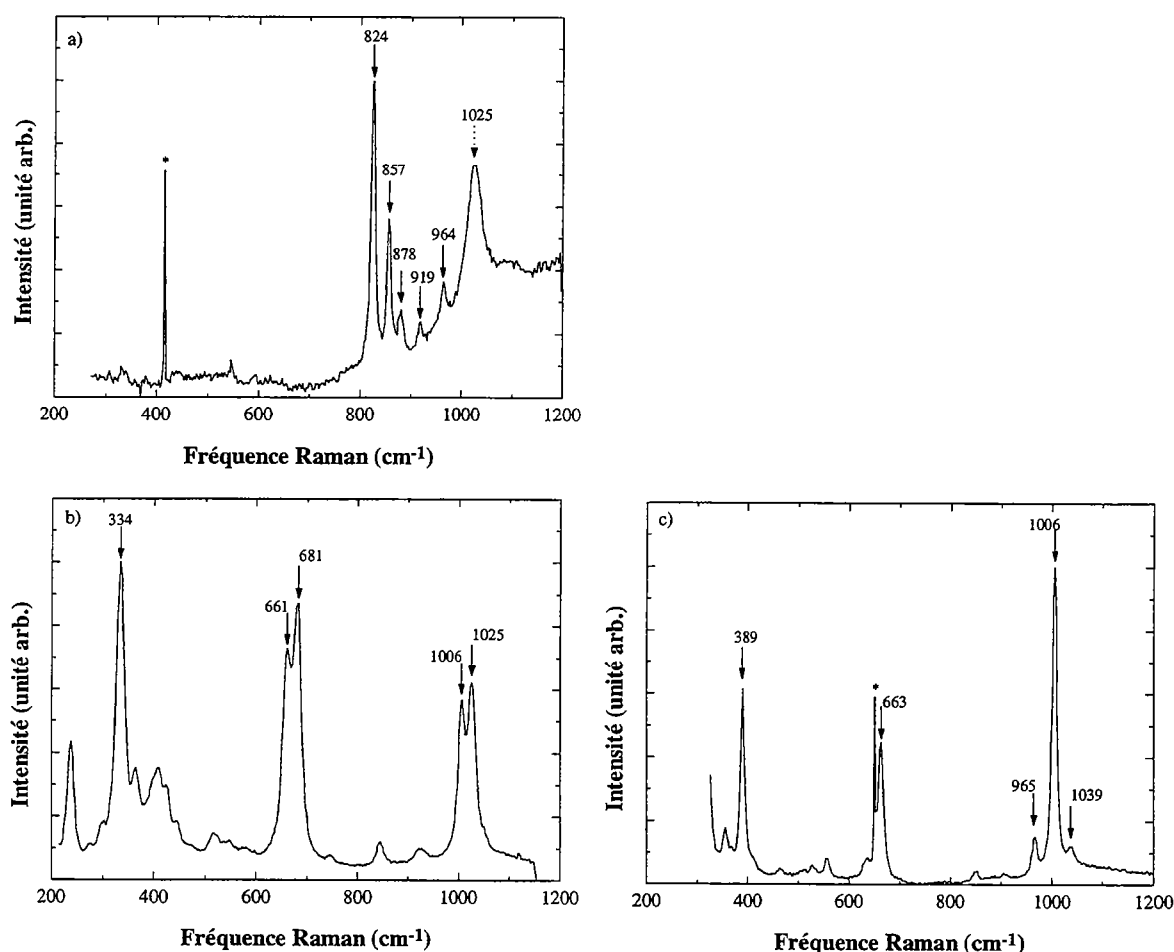


Figure II-6 : Spectres Raman des échantillons de basse pression étudiés :

- a) forstérite
- b) enstatite
- c) diopside

II.2.2.- Préparation et caractérisation des minéraux de haute pression

II.2.2.1. - Protocole de synthèse

Les phases de haute pression ont été élaborées en presse multi-enclumes ou en piston-cylindre au Bayerisches Geoinstitut de Bayreuth. Nous décrirons rapidement les procédés de synthèse mis en œuvre, avant d'examiner les phases ainsi obtenues.

Le protocole de synthèse des phases haute pression en presse multi-enclumes consiste à placer dans un octaèdre de quelques millimètres, un four, un thermocouple et l'échantillon. L'échantillon de verre finement broyé est scellé à l'intérieur d'une capsule de rhénium de 1.5 mm de haut. Celle-ci est placée dans un manchon de MgO, le tout venant s'insérer dans un manchon de LaCrO₃ faisant office de four (Figure II-7a). Deux fils constituant le thermocouple W₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅ sont au contact de la capsule et sortent à travers une céramique percée en alumine. Le four ainsi préparé vient prendre place au centre d'un octaèdre en MgO contenant 5% de Cr₂O₃, chaque extrémité du four étant constituée d'une pièce de molybdène jouant le rôle de conducteur électrique (Figure II-7b). L'octaèdre est alors scellé par un ciment céramique. Cet octaèdre est positionné dans la cavité laissée au centre d'un cube formé de 8 cubes de tungstène aux coins tronqués (Figure II-7c). Cet assemblage vient enfin prendre place entre les deux pistons de la presse.

Une fois cette étape terminée, la montée en pression s'effectue en quelques heures (3 heures et demie pour une expérience à 18 GPa) grâce à l'action d'une pompe hydraulique. Lorsque le palier de pression est atteint, le chauffage peut commencer. La montée en température est assurée par le passage de courant entre les parties supérieure et inférieure de la presse par l'intermédiaire de deux cubes non isolés qui sont en contact avec le four, via les pièces en molybdène. Le thermocouple, isolé, permet de contrôler la température au niveau de la capsule. Cette étape est soumise à des risques importants de casse, en raison de l'augmentation supplémentaire de volume induit par le chauffage (expansion thermique brutale). La durée de l'expérience dépend fortement de la tenue du thermocouple et du comportement de l'assemblage. La trempe, quasi-instantanée (2 à 3 s de 1500-2000°C à 200°C), s'effectue simplement en coupant le courant électrique. Par la suite, la décompression

nécessite plusieurs heures afin d'évacuer au maximum l'énergie élastique accumulée par les cubes de tungstène (13 heures de décompression pour une expérience à 18 GPa).

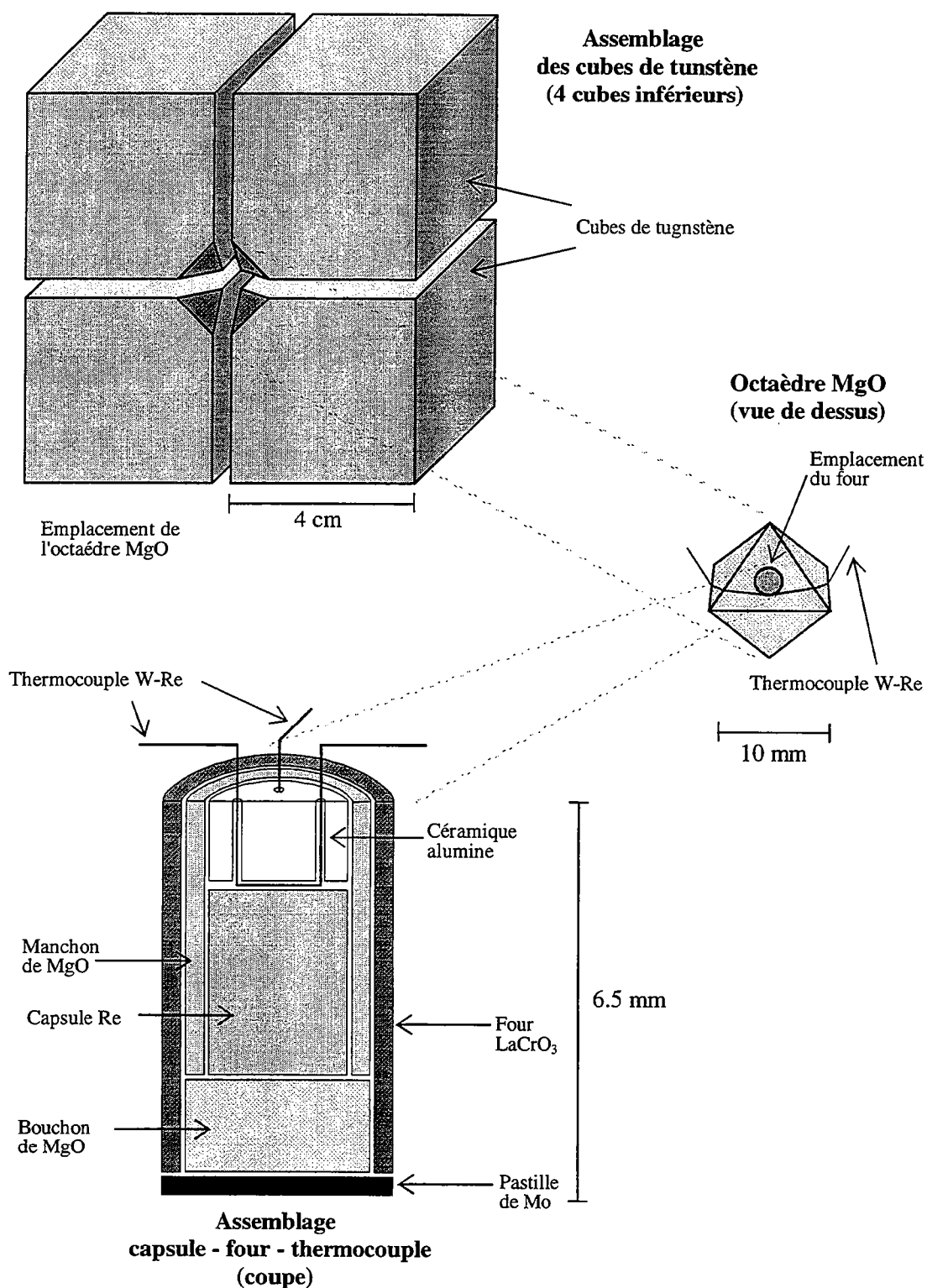


Figure II-7 : Description de la préparation d'un octaèdre 10M (10mm) destiné à une synthèse entre 15 et 20 GPa en presse multi-enclumes.

En ce qui concerne les synthèses effectuées en piston-cylindre, le protocole est beaucoup plus simple. Cet appareillage permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 5 GPa pour des températures légèrement supérieures à 1000°C. Dans ce type d'expérience, une capsule de platine d'environ 1 cm de hauteur est remplie de poudre de verre et scellée. Elle est placée dans un four en graphite, qui vient s'ajuster dans un assemblage de pièces d'alumine et de pyrophyllite. Cet assemblage est chargé dans une bombe constituée d'un cylindre et d'un piston en acier, ce dernier étant couplé à un système de vérins hydrauliques qui permet la compression. La durée des synthèses n'est pas soumise aux contraintes existantes dans les expériences de multi-enclumes, et peut atteindre plusieurs heures.

Nous avons ainsi synthétisé huit phases de haute pression, comprenant cinq grenats de la série pyrope-majorite (PC1, H418, H419, 865 et 869), deux pérovskites magnésiennes (868 et H423) et une ilménite MgSiO_3 (866). Les compositions de départ ainsi que les conditions de synthèse sont résumées sur le Tableau II-6.

| Verres | Composition de départ | | | | Expérience | Conditions de synthèse | Phases obtenues (étudiées en gras) |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | Cr_2O_3 | | | |
| Py ₁₀₀ | 42.85 | 14.06 | 42.90 | 0.15 | PC1 | PC - 3 GPa - 1000°C - 6h | Py |
| En ₁₀₀ | 50.0 | - | 50.0 | traces | 865 | MA - 18 GPa - 2000°C - 5mn | Mj₁₀₀ |
| | 50.0 | - | 50.0 | traces | 868 | MA - 25 GPa - 1700°C - 30mn | Pv |
| | 50.0 | - | 50.0 | traces | 866 | MA - 23 GPa - 1200°C - 2h30 | Ilm |
| Py ₃₀ En ₇₀ | 48.11 | 4.0 | 47.65 | 0.17 | H418 | MA - 18 GPa - 2000°C - 20mn | Mj₇₂ |
| | 48.11 | 4.0 | 47.65 | 0.17 | H423 | MA - 25 GPa - 1800°C - 10mn | Pv + Mj |
| | 48.11 | 4.0 | 47.65 | 0.17 | H419 | MA - 12 GPa - 1500°C - 60mn | Mj₃₀ + En |
| Py ₅₂ En ₄₈ | 44.45 | 11.1 | 44.45 | traces | 869 | MA - 25 GPa - 1000°C - 12h | Mj₂₀ + Ilm |

Tableau II-6 : Compositions des verres utilisés pour la synthèse des phases de haute pression.
MA : presse multi-enclumes ; PC : piston-cylindre.

Les échantillons obtenus à partir des verres contenant des traces de chrome, n'étaient pas destinés à une étude par luminescence, mais des essais effectués sur ceux-ci ont montré qu'ils contenaient suffisamment de chrome pour être analysés par cette technique. En normalisant les spectres de luminescence des grenats au temps d'acquisition (quelques millisecondes pour les grenats dopés volontairement, quelques dizaines de secondes pour les grenats faiblement dopés), l'intensité d'excitation étant égale par ailleurs, l'émission des grenats

dopés est d'environ mille fois supérieure à celle des grenats contenant des traces de chrome. Si on considère que l'intensité de la luminescence est proportionnelle à la concentration, sachant que les grenats préparés contiennent entre 1000 et 2000 ppm de chrome, la teneur en chrome des échantillons faiblement dopés est de l'ordre du ppm ou de la dizaine de ppm.

II.2.2.2. - Caractérisation des phases

Afin de caractériser certains des assemblages obtenus, nous avons procédé à une étude par Microscopie Electronique en Transmission, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

L'échantillon PC1 est constitué de petits cristaux (50 μm) légèrement roses. D'après les expériences de MET, aucune phase autre que le pyrope n'est présente dans cet assemblage. Le spectre Raman ainsi que le diagramme de diffraction de l'échantillon sont typiques de ceux d'un pyrope. Les paramètres de maille affinés pour ce grenat (Tableau II-7) sont tout à fait comparables à ceux de la littérature (cf. Sinogeikin et al., 1997 pour une revue).

L'assemblage H418, se présente sous la forme de cristaux rose violacé d'environ 100 μm . Les résultats de STEM obtenus sur celui-ci montre qu'il s'agit d'un assemblage monphasique ayant une plus faible teneur en aluminium que l'échantillon PC1. L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer qu'il s'agit d'un grenat cubique (Ia3d) sans distortion quadratique observable (cf. Annexe II), comme attendu pour une telle composition (Heinemann et al., 1997).

En ce qui concerne l'assemblage H419 (poudre blanche), l'étude par MET ainsi que la diffraction des RX ont montré la coexistence d'un grenat intermédiaire entre majorite et pyrope dont la teneur en Al a été estimée d'après les données d'équilibre de phase de Gasparik, 1992 et une phase très pauvre en aluminium (enstatite).

Les paramètres de maille affinés des grenats de la série pyrope-majorite (Tableau II-7) sont parfaitement en accord avec la tendance observée dans cette série, à savoir, une augmentation du paramètre a avec la diminution de la teneur en alumine des grenats cubiques (Sinogeikin et al., 1997).

| Echantillon | Expérience | Paramètres de maille (Å) | |
|-------------------|------------|--------------------------|--------------|
| | | a | c |
| Mj ₁₀₀ | 865 | 11.5228 (29) | 11.4229 (46) |
| Mj ₇₂ | H418 | 11.4775 (3) | |
| Mj ₃₀ | H419 | 11.4632 (8) | |
| Mj ₂₀ | 869 | 11.4639 (15) | |
| Pyrope | PC1 | 11.4574 (2) | |

Tableau II-7 : Paramètres de maille des grenats obtenus après affinement.

En ce qui concerne l'assemblage H423 synthétisé à 25 GPa et 1800°C, l'étude par MET et STEM a révélé la présence minoritaire d'un grenat concentrant l'aluminium, coexistant avec une pérovskite proche du pôle pur MgSiO_3 , contenant néanmoins un peu d'aluminium.

Enfin, la majorite (865) synthétisée à partir d'un verre non-dopé intentionnellement présente une nette distorsion quadratique, avec un rapport $c/a = 0.9913$.

La caractérisation de l'ilménite MgSiO_3 (866) a été effectuée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman (Reynard et al., 1996 ; Reynard & Rubie, 1996) ainsi que celle de la pérovskite (868).

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE DE LUMINESCENCE
A HAUTE PRESSION
ET HAUTE TEMPERATURE

RESULTATS
ET ASSIGNATION DES
TRANSITIONS

III. - Résultats et assignation des transitions

Dans le premier chapitre, nous avons fait un rapide tour d'horizon des propriétés de luminescence du chrome trivalent dans des composés souvent exotiques, mais développés uniquement pour leurs propriétés optiques. Au cours de ce chapitre, nous verrons quelles informations peut apporter la luminescence du chrome, dans des solides d'intérêts géologiques. En particulier, nous examinerons les processus d'incorporation du chrome dans des phases de haute pression comparativement aux phases de basse pression et aux verres, pris comme analogues structuraux de liquides. Une première étape dans l'étude du Cr^{3+} dans ces différentes phases, consiste à assigner les différentes composantes du spectre de luminescence, ce qui conduit à la connaissance des sites d'accueil du chrome. Cet assignation permet alors de proposer des mécanismes de substitution rendant possible l'incorporation de chrome dans les différentes phases et compatibles avec nos observations. Dans un deuxième temps, il s'agira d'étudier l'évolution de la luminescence dans des conditions de pression proches de celles régnant dans le manteau, dans le but de préciser l'influence de la pression sur ces mécanismes de substitutions, et donc sur la stabilité du chrome dans les phases du manteau.

III.1. - Phases cristallines de basse pression

III.1.1.- Spinelles

Sous ce terme générique, sont rassemblés des minéraux du type AB_2O_4 , dont la structure est constituée d'un arrangement d'oxygènes de type CFC avec seulement 1/8 des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques occupés. Nous nous sommes ici intéressés à la série spinelle MgAl_2O_4 - magnésiochromite MgCr_2O_4 , et en particulier aux termes proches du

pôle alumineux. L'énergie de stabilisation du champ cristallin du chrome étant très élevée ($6/5 \Delta_0$), le terme chromifère de la série donne un spinelle direct, avec tous les sites octaédriques occupés par du Cr^{3+} , alors qu'il a été mis en évidence que l'holotype MgAl_2O_4 possède un degré d'inversion $\lambda=0.96$, c'est à dire $(\text{Mg}_{0.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Al}_{0.96}\text{Mg}_{0.04})_2\text{O}_4$. Si la symétrie du pôle alumineux est sans conteste du type O_h^7 , il n'en est pas de même pour des spinelles chromifères, certains auteurs (Thompson & Grimes, 1977 ; Cervelle et al., 1984) ayant proposé que la distorsion des sites octaédriques augmente avec la teneur en chrome et conduit à un abaissement de la symétrie d'ensemble conduisant à une symétrie du type T_d^2 .

Dans ce travail, nous disposons de spinelles synthétiques de composition $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, dont les conditions de synthèses ont été décrites par Cervelle et al., 1984, ainsi que de deux spinelles naturels provenant de Mogok (Birmanie) et de Ceylan. En ce qui concerne les spinelles synthétiques, les seuls termes étudiés par luminescence sont ceux pour lesquels x est inférieur à 0.2 (Tableau III-1). En effet, au delà, la luminescence disparaît en raison du phénomène de "concentration quenching", provoqué par le transfert d'énergie entre les différents ions et la réabsorption immédiate de la luminescence par l'échantillon.

| Echantillon | Teneur molaire nominale en MgCr_2O_4 | Extrema analysés (Cervelle et al., 1984) |
|-------------|--|--|
| SP025 | 0.025 | - |
| SP050 | 0.050 | 0.05 - 0.13 |
| SP075 | 0.075 | - |
| SP100 | 0.100 | - |
| SP125 | 0.125 | 0.13 - 0.16 |
| SP150 | 0.150 | - |
| SP200 | 0.200 | - |

Tableau III-1 : Composition des spinelles synthétiques étudiés.

Les spectres de luminescence des différents spinelles étudiés sont présentés sur la Figure III-1. La luminescence des spinelles naturels, dont la concentration en Cr^{3+} est très faible, est identique à celle observée précédemment (Wood & Imbusch, 1968 ; Chopelas & Hofmeister, 1991 ; Czaja & Mazurak, 1993). Elle est caractérisée par un doublet R1-R2 à 14585 cm^{-1} , dû à une transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ et dont le splitting n'est pas résolu à température

ambiante, et auquel sont associées de nombreuses sidebands. Lorsque la concentration en chrome augmente, l'intensité du doublet diminue au profit de bandes plus larges à plus faible énergie. Il s'agit en particulier des bandes à 13400, 13900, 14100, 14430, 14510 et 14550 cm^{-1} . Pour des concentrations en Cr_2O_3 inférieures à 5% (SP100), la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ reste visible sous la forme d'un épaulement (Figure III-2), au delà cette raie n'est plus visible. De plus, pour de telles compositions, les raies les plus intenses sont celles se trouvant près de la raie zéro-phonon (14550 (N1 line), 14510 (N2 line), 14430 et 14100 cm^{-1}), alors que les échantillons plus fortement dopés montrent des bandes intenses à plus basse énergie (13900 et 13400 cm^{-1}). Par ailleurs, certains échantillons à forte concentration en chrome se caractérisent par un spectre de luminescence uniquement dominé par une large bande vers 11200 cm^{-1} .

Il convient de préciser ici que les spectres de la Figure III-1 ne reproduisent pas l'ensemble des spectres obtenus pour une même composition. En effet, dans tous les échantillons synthétiques étudiés, nous avons pu distinguer plusieurs spectres de luminescence notablement différents selon le point de mesure, tel qu'on peut le voir pour l'échantillon SP100 (Figure III-1). Cette particularité témoigne de l'hétérogénéité de ces phases, et sans doute de la coexistence de plusieurs spinelles ayant des concentrations en chrome différentes. Ces résultats concordent tout à fait avec ceux de Cervelle et al., 1984, déduits de l'étude par diffraction des rayons X, suggérant la coexistence de deux phases pour les produits proches du pôle alumineux ($x < 0.4$).

Nos résultats soulignent donc l'effet de la concentration en chrome sur le spectre de luminescence des spinelles chromifères. Lorsque la concentration en chrome augmente, l'émission passe progressivement d'une signature de chrome en champ fort (transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$) à une signature de chrome en champ faible (transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$), les termes intermédiaires étant caractérisés par la présence de bandes entre 13000 et 14500 cm^{-1} . L'augmentation de la teneur en chrome a donc pour conséquence une diminution du champ cristallin liée à une augmentation des longueurs de liaisons Cr-O, comme cela a été montré précédemment par spectroscopie d'absorption (Cervelle et al., 1984).

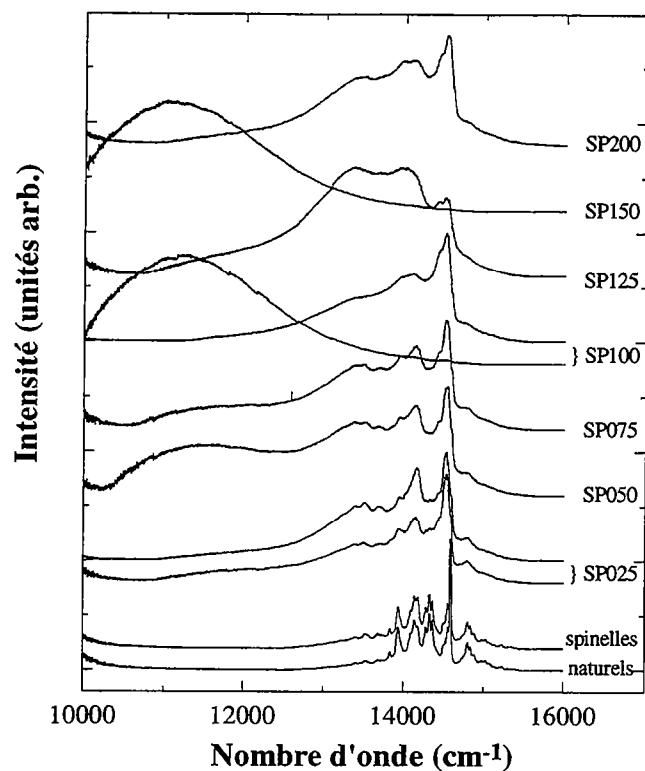


Figure III-1 : Spectres de luminescence de spinelle $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$.

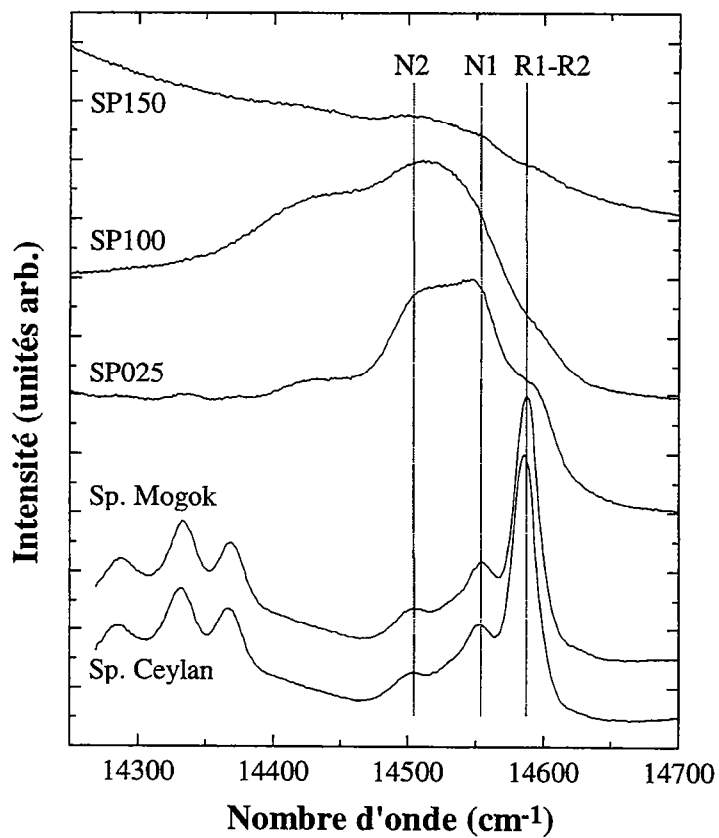


Figure III-2 : Détails de la luminescence des spinelles dopés au chrome dans la région proche de la transition zéro-phonon.

Nous avons effectué des expériences de haute pression jusqu'à environ 14 GPa, en cellule à enclumes de diamant, sur cinq de nos échantillons : les deux spinelles naturels, et les termes synthétiques SP025, SP100 et SP150. L'évolution de ces spectres à différentes pressions est présentée en Figure III-3 pour les spinelles naturels et en Figure III-5, pour les échantillons synthétiques.

En ce qui concerne les spinelles naturels (Figure III-3), l'évolution de la luminescence avec la pression se traduit par un déplacement des différentes raies, zéro-phonon et sidebands, vers les basses énergies ("red shift"). Comme dans le rubis, la diminution de l'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ avec l'augmentation de pression témoigne d'une diminution des paramètres de Racah, B et C, c'est à dire d'une augmentation de la covalence des liaisons chrome-oxygène, induite par la diminution de la longueur de ces liaisons.

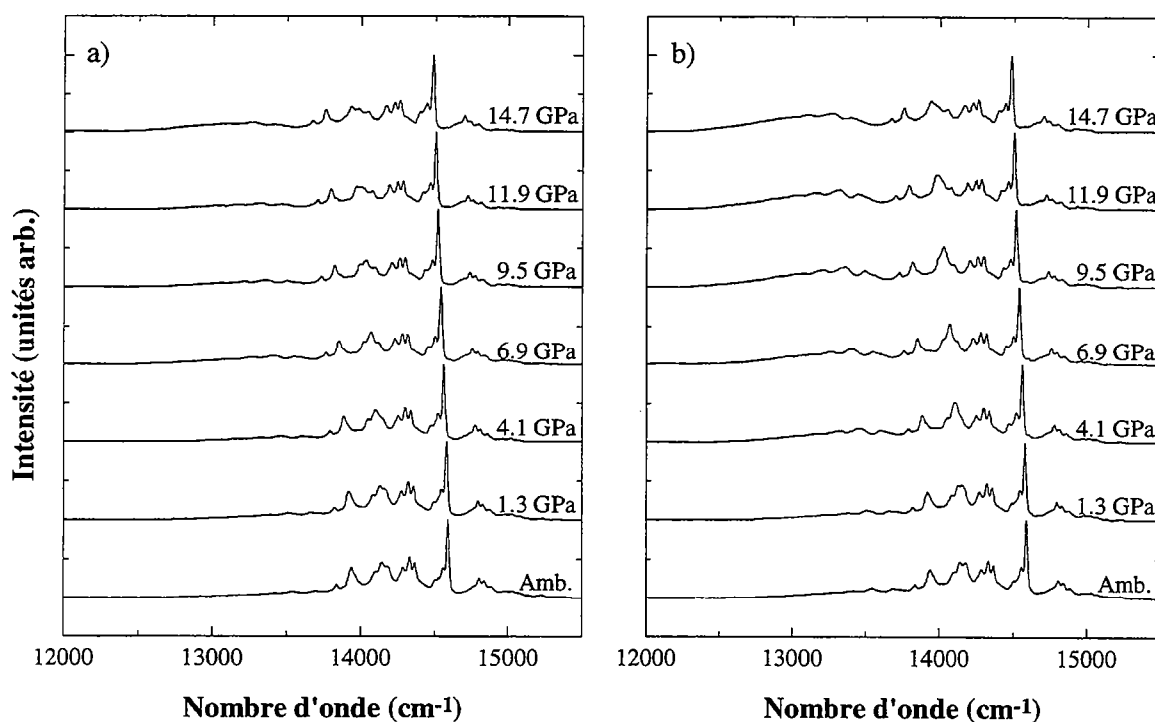


Figure III-3 : Evolution à haute pression des spectres de luminescence des spinelles naturels de Ceylan (a) et de Birmanie (b).

L'évolution des paramètres obtenus par ajustement des spectres expérimentaux est présentée Figure III-4 en fonction de la pression pour l'échantillon de Ceylan. Les résultats obtenus à partir du spinelle de Mogok sont rigoureusement identiques à ceux présentés ici. Plusieurs observations peuvent être faites à la lumière de ces résultats. Tout d'abord, jusqu'à une pression de 15 GPa, le déplacement des raies R1 et R2 peut être considéré comme linéaire

avec la pression. La variation d'énergie moyenne du niveau 2E avec la pression obtenue par ajustement d'une droite sur ces points est égale à $-7.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, et est identique aux résultats de (Chopelas & Hofmeister, 1991) obtenus jusqu'à 11 GPa ($dE/dP = -7.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Cependant, nous n'avons pas observé, que ce soit sur le spinelle de Ceylan ou sur celui de Mogok, de variation brutale de l'évolution à 11 GPa comme ces auteurs ($dE/dP = -9.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ entre 11 et 20 GPa). Cette remarque est aussi valable pour les raies N1 et N2 (Tableau III-2). Par ailleurs, la largeur des raies ainsi que le splitting du niveau 2E reste constant sur le domaine de pression étudié, suggérant qu'il n'y a pas d'évolution de la distorsion du polyèdre de coordination accueillant Cr^{3+} .

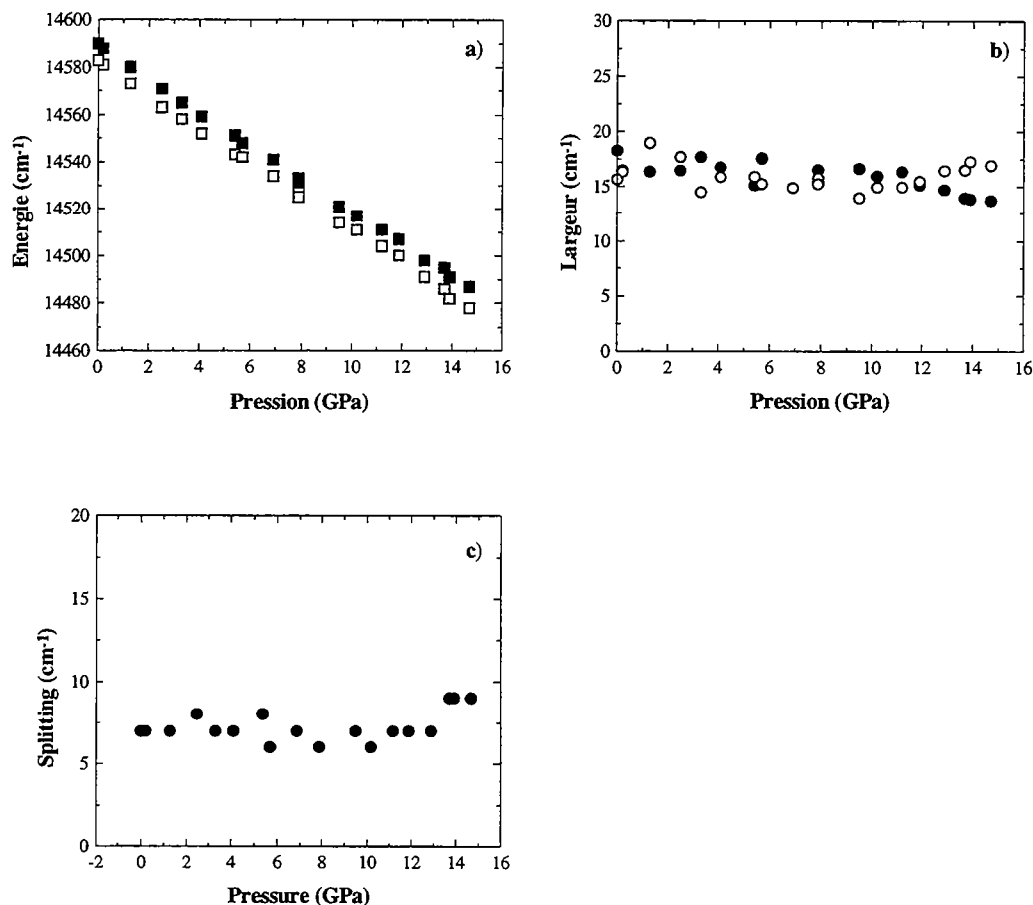


Figure III-4 : Evolution en pression des paramètres issus de l'ajustement du spectre de luminescence du spinelle de Ceylan.

- a) énergie des raies R1 et R2
- b) largeur des raies R1 et R2
- c) splitting du niveau 2E .

| Origine des résultats | Domaine de P (GPa) | Raies | E_0 (cm^{-1}) | dE/dP ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------|--|
| Notre étude | 0-15 | R1 | 14582 (0.5) | -7.04 (0.05) |
| | 0-15 | R2 | 14589 (0.5) | -6.97(0.05) |
| | 0-15 | 2E moyen | 14585 (0.5) | -7.01 (0.05) |
| | 0-15 | N1 | 14554 (0.4) | -7.46 (0.05) |
| | 0-15 | N2 | 14502 (0.4) | -7.27 (0.01) |
| Chopelas & Hofmeister, 1991 | 0-11 | 2E moyen | 14588 | -7.09 |
| | 0-11 | N1 | 14556 | -7.64 |
| | 0-11 | N2 | 14503 | -7.45 |
| Chopelas & Hofmeister, 1991 | 11-20 | 2E moyen | 14510 | -9.67 |
| | 11-20 | N1 | 14472 | -10.56 |
| | 11-20 | N2 | 14421 | -8.89 |

Tableau III-2 : Evolution de l'énergie des raies de luminescence dans le spinelle naturel de Ceylan comparée aux résultats précédents.

Dans les spinelles synthétiques dopés à 1.25 et 5 % de Cr_2O_3 nominal (SP025 et SP100), l'influence de la pression sur la luminescence est marquée, de la même façon que précédemment, par une diminution de l'énergie des bandes (Figure III-5). De plus, on peut observer d'importants changements d'intensité des différentes bandes. En particulier, lorsque la pression augmente, l'intensité des bandes proches de la transition zéro-phonon (N lines) diminue au profit des bandes de basses énergies (13500 et 14000 cm^{-1}).

Enfin, dans le cas du spinelle SP150, dans lequel le chrome est en champ faible, et qui est donc caractérisé par une émission du type $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, la bande large se déplace progressivement vers les hautes énergies. Parallèlement, son intensité diminue alors qu'apparaissent plusieurs bandes entre 13000 et 14500 cm^{-1} , présentant un déplacement vers les basses énergies lors la compression. La luminescence de cet échantillon montre donc une transition champ faible - champ fort, non achevée à 14 GPa , mais dont la signature émissive de champ fort n'est pas marquée par l'apparition d'une transition $^2E \rightarrow ^4A_2$, mais par des bandes larges à plus faible énergie.

Nos résultats, en conditions ambiantes comme à haute pression, montrent donc de grandes différences dans la luminescence attribuée au Cr^{3+} en fonction de la teneur en chrome. Dans les spinelles peu dopés, celle-ci se traduit par une signature caractéristique d'ions Cr^{3+} isolés (transition $^2E \rightarrow ^4A_2$), dont la variation d'énergie est négative lors de la compression,

comme attendu pour une telle transition. Dès que la concentration en chrome augmente, la contribution du niveau 2E diminue au profit de raies proches, les raies N1 et N2 et de raies à plus basses énergies situées entre 13000 et 14550 cm^{-1} . Les variations d'énergie de toutes ces bandes sont négatives lorsque la pression augmente, soulignant un caractère proche de celui d'une transition $^2E \rightarrow ^4A_2$. Cependant, il est assez difficile d'envisager que ces différentes bandes proviennent de sites différents émettant par transition $^2E \rightarrow ^4A_2$, en particulier pour les bandes à très basses énergies.

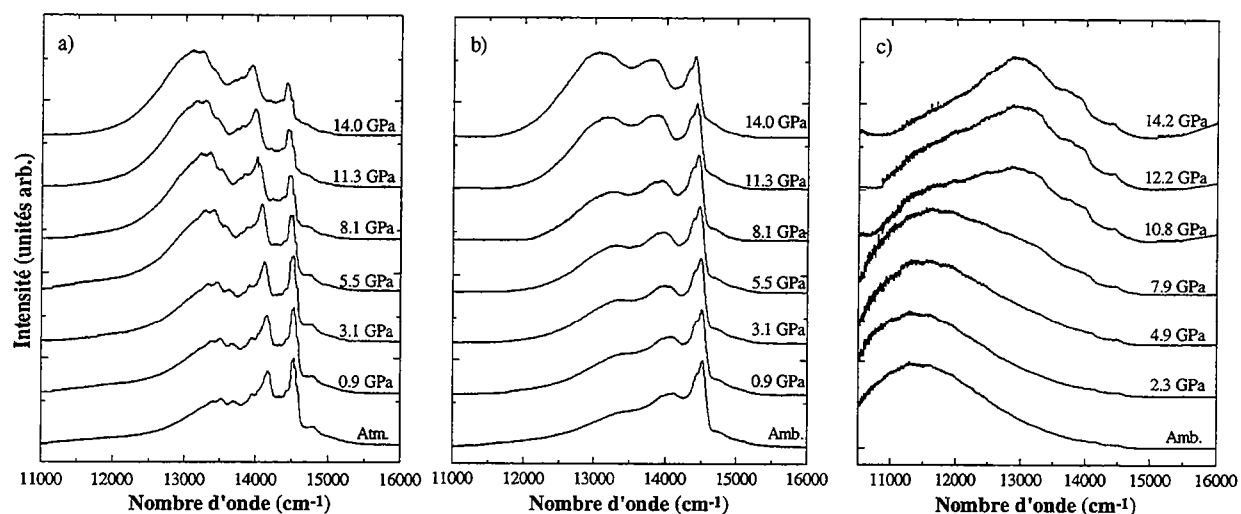


Figure III-5 : Evolution à haute pression des spectres de luminescence des spinelles synthétiques SP025 (a), SP100 (b) et SP150 (c).

Des travaux précédents sur le corindon dopé (Powell et al., 1967 ; Galanciak et al., 1994) suggèrent que les raies non attribuables à des sidebands vibrationnelles, et dépendantes de la concentration, sont le résultats de couplage Cr^{3+} - Cr^{3+} au premier, deuxième, troisième et quatrième voisins, pour ce qui est des bandes proches de la zéro-phonon, et de couplage entre groupements d'ions Cr^{3+} plus importants (triades, ...) pour les raies larges et de faible énergie (13500 cm^{-1}). En effet, lorsque plusieurs ions optiquement actifs sont suffisamment proches pour pouvoir interagir fortement, la contribution individuelle de chaque ion disparaît au profit de celle complexe (cluster). Dans ce cas, l'hamiltonien du complexe, décrivant ses niveaux d'énergie, dépend de l'hamiltonien de chaque ion isolé auquel est ajouté un terme d'échange, représentant l'interaction entre les électrons des différents ions du cluster, (Henderson & Imbusch, 1989).

Etant donné la forte variation de l'intensité de ces raies avec la concentration, nous proposons que celles-ci témoignent de la présence de clusters de chrome. Ainsi, les raies

situées entre 14500 et 14600 cm^{-1} (N lines) seraient dues à des couplages de type paires Cr^{3+} - Cr^{3+} , alors que les bandes plus larges entre 13000 et 14000 cm^{-1} , proviendraient de la désexcitation de clusters plus grands. Cet assignation rejoint celui de Wood & Imbusch, 1968 suggérant que les raies N résultent du couplage de paires Cr^{3+} - Cr^{3+} . Par ailleurs, lorsque la pression augmente, les longueurs de liaisons diminuent (augmentation de la covalence) et donc, les ions Cr se rapprochent. On peut donc s'attendre à une augmentation des interactions faisant intervenir des complexes de plus en plus grands lorsque la pression augmente. L'évolution en pression des spectres de SP025 et SP100 confirme cette hypothèse car l'intensité des bandes attribuées aux clusters augmente par rapport à celle de la raie ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ et des raies N avec la pression.

Dans les spinelles fortement concentrés (Cr_2O_3 supérieure à 5-10%), la luminescence est dominée par une bande large, typique d'une transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ et d'un site de champ faible. Cette observation suggère que la longueur moyenne des liaisons Cr-O est plus grande que dans les spinelles faiblement dopés. Lorsque l'on sort du champ faible, en augmentant la pression, la signature émissive du chrome n'est pas due à des Cr^{3+} isolés, mais à des centres optiques formés de clusters de chrome. Ici encore, la contribution des clusters les plus larges est dominante. Il semble donc que la bande ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de basse pression représente la désexcitation radiative de complexes formés de plusieurs ions Cr^{3+} .

En conclusion sur l'étude de la luminescence du chrome dans ces spinelles, nous avons pu mettre en évidence des variations majeures de la signature émissive en fonction de la concentration. Ces variations peuvent être expliquées, d'une part, par une augmentation des longueurs de liaisons Cr-O et, d'autre part, par une augmentation de la contribution de clusters de plus en plus grands quand la teneur en chrome augmente.

III.1.2. - Forstérite

Le spectre de luminescence de la forstérite synthétisée (Figure III-6) est constitué d'une bande très large centrée vers 11500 cm^{-1} , en conditions de température et de pression ambiantes. Par ajustement, il apparaît en fait que cette bande peut être décomposée en au moins deux bandes larges de type ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, une centrée vers 11600 cm^{-1} et l'autre proche de 13900 cm^{-1} . De plus, deux raies de très faible intensité sont présentes à 14390 et 14605 cm^{-1} ,

relevant sans doute d'une transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Il est difficile à ce stade de savoir si les transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ à 13900 cm^{-1} et ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ proviennent de la signature de deux sites différents ou si elles sont liées à un seul site en champ intermédiaire. Quoiqu'il en soit, la luminescence de cet échantillon suggère une répartition de chrome dans au moins deux sites distincts.

Afin de préciser la signature du chrome dans cet échantillon, nous avons effectué plusieurs acquisitions à différentes températures, dont les spectres sont présentés sur la Figure III-7.

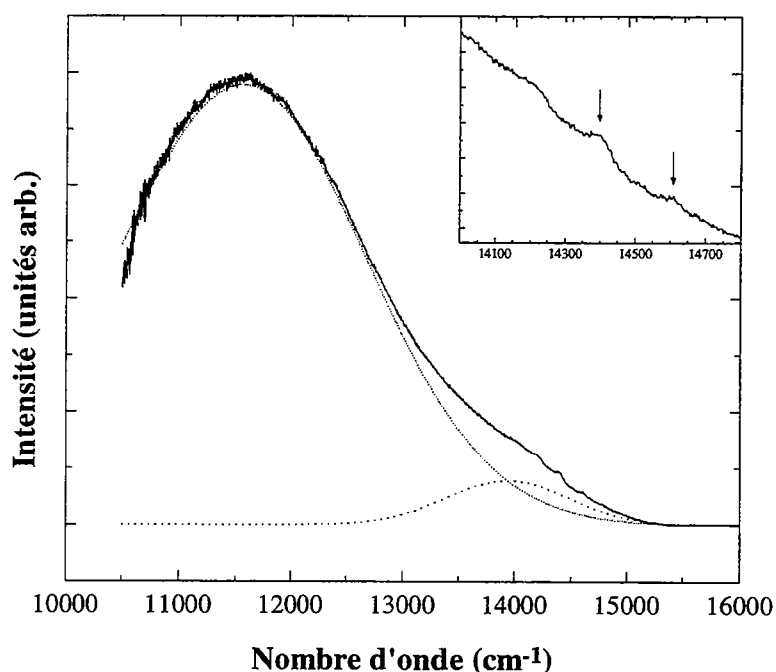


Figure III-6 : Spectre de luminescence d'une forstérite synthétique dopée au chrome. L'ajustement du spectre par deux bandes larges figure en pointillés et le spectre acquis en trait plein. L'agrandissement du spectre entre 14000 et 14600 cm^{-1} (insert) montre la présence de deux raies d'intensité très faible à 14390 et 14605 cm^{-1} .

A 77 K , le spectre de luminescence ne se compose plus que d'une bande large à 11800 cm^{-1} , et de raies fines entre 14000 et 14600 cm^{-1} , la bande large à 13900 cm^{-1} ayant complètement disparu. Lorsque la température augmente, la contribution des raies dans la région des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ diminue, alors que l'intensité de la bande large de haute énergie croît. Cependant, la bande large de basse énergie domine toujours le spectre de luminescence.

Ces résultats de luminescence en température mettent donc en évidence une relation entre la bande large de haute champ et les raies fines. Ce type d'évolution est typique d'une

signature de chrome trivalent en champ intermédiaire (cf. I.3.2), telle qu'on peut l'observer dans l'alexandrite (Henderson & Imbusch, 1989), ou dans certains grenats synthétiques au gallium (Struve & Huber, 1985 ; Yamaga et al., 1989).

On déduit donc de ces observations que l'ion Cr^{3+} est distribué dans au moins deux sites non-équivalents de la structure, certains en champ faible et un autre en champ intermédiaire. Ces résultats concordent parfaitement avec les observations faites précédemment (Jia et al., 1991 ; Moncorgé et al., 1991) sur la base d'expériences de luminescence à très basse température et en temps résolu.

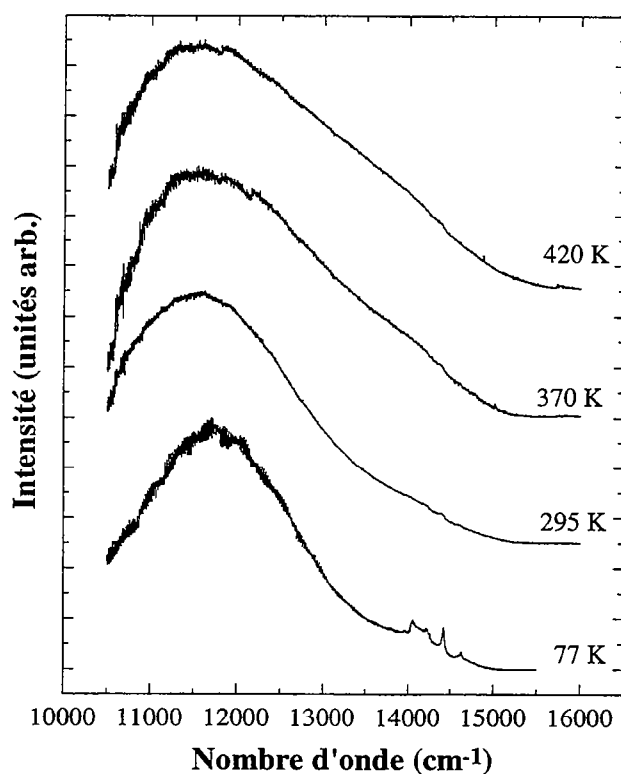


Figure III-7 : Spectres de luminescence de la forstérite à différentes températures. Cette évolution est typique de deux sites d'accueil pour le Cr^{3+} , un site en champ faible et un site en champ intermédiaire.

Le spectre de luminescence de cet échantillon a été enregistré jusqu'à 20 GPa, en cellule à enclumes de diamant (Figure III-8). La différence entre les spectres à pression ambiante et à 20 GPa montre clairement l'influence importante de la pression sur les niveaux d'énergie du chrome trivalent.

En ce qui concerne les bandes larges, la pression a pour effet un décalage du maximum d'énergie de ces transitions vers le bleu (blue shift), qui indique une augmentation de la valeur de Dq associé à ces bandes. De plus, lorsque le maximum de la bande est supérieure à environ 13000 cm^{-1} , l'intensité de celle-ci décroît fortement au profit de nouvelles raies fines dans le domaine de transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. On observe alors une transition du champ faible (ou intermédiaire) vers le champ fort. La transition majeure de ce type a lieu entre 10 et 18 GPa, avec la disparition totale de la bande présente à 11600 cm^{-1} à pression ambiante. Au dessus de 18 GPa, le spectre de la forstérite est uniquement composé de raies fines associées pour la plupart à des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

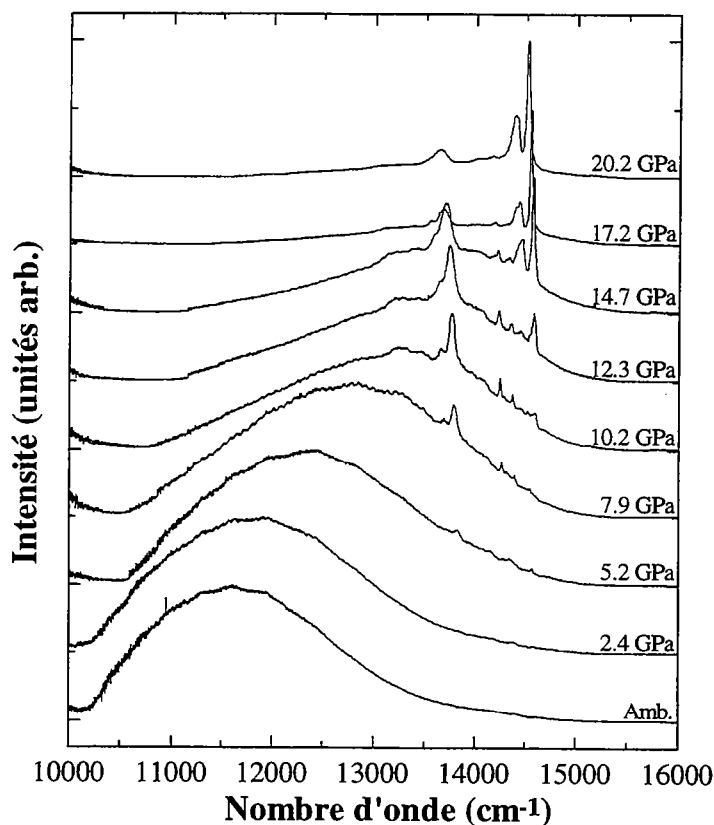


Figure III-8 : Evolution de la luminescence du Cr^{3+} dans l'échantillon de forstérite Mg_2SiO_4 jusqu'à 20 GPa.

Nous allons maintenant examiner plus précisément la région des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (Figure III-9). A basse pression, les raies R1 et R2, déjà présentes à pression ambiante et identifiées à basse température, augmentent en intensité et se déplacent vers les basses énergies. Cette évolution témoigne du passage en champ fort du site de champ intermédiaire à pression ambiante. A partir de 4.2 GPa, un nouveau doublet R1'-R2' apparaît à 14294 et 14418

cm^{-1} . De la même façon, l'énergie de ces raies diminue avec la pression alors que leur intensité augmente. Parallèlement, deux bandes apparaissent dans le domaine de basses énergies vers 13720 et 13820 cm^{-1} (Figure III-8). Ces bandes subissent aussi un "red shift" avec la pression, soulignant leur caractère proche d'une transition de type ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ associée à un site de champ fort. A plus haute pression, au dessus de 9 GPa , une nouvelle structure apparaît et domine rapidement le spectre. Elle est composée d'une raie intense à 14600 cm^{-1} et de deux raies entre 14450 et 14480 cm^{-1} . L'apparition de ces nouvelles raies correspond au passage de la bande large dans le champ fort, puisque l'intensité de cette dernière décroît rapidement jusqu'à devenir nulle.

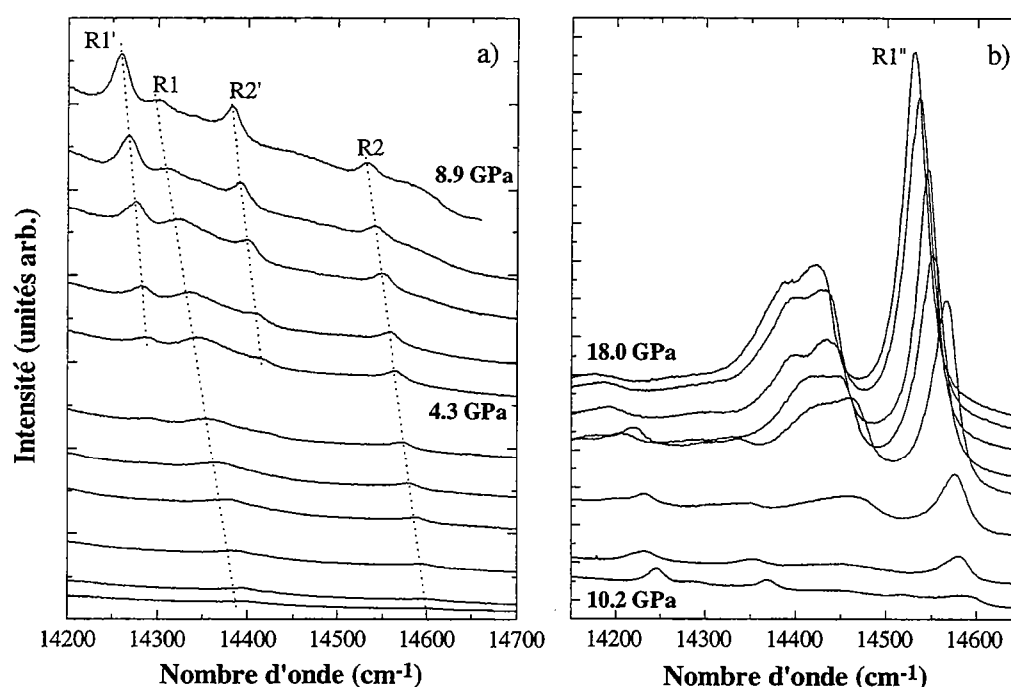


Figure III-9 : Evolution de la luminescence de la forstérite dopée dans le domaine des transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$.

- a) jusqu'à 8.9 GPa : apparition successif de deux doublets R1-R2 et R1'-R2'
- b) de 10.2 à 18 GPa : spectre dominé par l'apparition d'une raie R''

A la lumière de ces expériences de haute pression, il apparaît que la structure de la luminescence lorsque tous les sites sont en champ fort est très complexe. Cette complexité, qui ne peut être observée en condition ambiante en raison de la contribution majoritaire des transitions ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, est très bien résolue à haute pression. Néanmoins, il nous reste à assigner ces différentes raies.

Il n'est pas besoin de revenir sur le doublet R1-R2 présent en conditions ambiantes. Cependant, il convient de souligner le splitting anormalement grand de ce doublet (environ 200 cm^{-1}) qui indique une distorsion importante du site d'accueil associé. Qui plus est, l'ajustement de ce doublet par deux fonctions Voigt montre une augmentation très nette de ce splitting (Figure III-10), la variation d'énergie associée à R1 et R2 avec la pression étant respectivement de -11.9 et $-8.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ entre 3 et 10 GPa.

Les deux raies apparaissant au dessus de 4 GPa possèdent les caractéristiques typiques de celles d'un doublet ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$:

- largeurs comparables à celle de R1 et R2 ;
- intensité de la raie de plus faible énergie (R1') supérieure à celle de plus haute énergie (R2') ;
- évolution de R1' et R2' couplée (apparition et disparition aux mêmes pressions).

Tous ces arguments nous laissent penser qu'il s'agit bien d'un doublet lié à une transition ${}^2E' \rightarrow {}^4A_2'$. Le splitting observé pour ce doublet (120 cm^{-1}), certes plus faible que celui de R1-R2, est néanmoins très important. Contrairement au doublet précédent, le splitting est à peu près constant entre 6 et 11 GPa. Par contre, la variation d'énergie moyenne de ce doublet est comparable à celle de R1-R2 (dE/dP (R1-R2 moyen) = $-10.11 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$; dE/dP (R1'-R2' moyen) = $-9.34 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$).

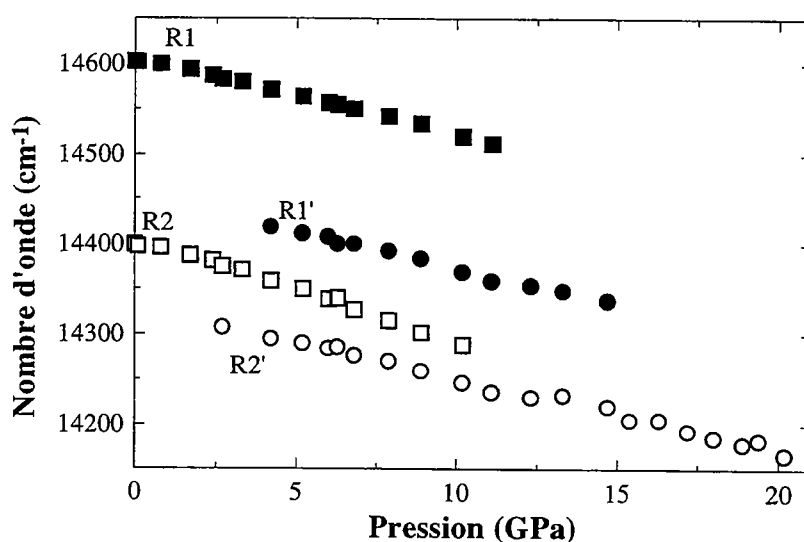


Figure III-10 : Evolution de l'énergie des raies R1, R2 et R1' et R2' avec la pression.

L'analyse des paramètres de ces raies fines révèle que les deux sites associés à ces doublets sont comparables à bien des points de vue : splitting important, énergies proches, variations d'énergie avec la pression équivalentes. La seule différence importante réside dans l'augmentation importante de l'écart entre R1 et R2, qui apparaît très faible sinon nulle pour R1' et R2'.

Enfin, une autre raie semble correspondre à une transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Il s'agit de la raie centrée vers 14600 cm^{-1} dominant la luminescence au delà de 15 GPa. Si l'on regarde uniquement le spectre à 20 GPa, il apparaît évident qu'il ne peut s'agir que d'une raie R". De plus, la corrélation évidente de l'intensité de cette transition avec celle de la bande large est un argument fort en faveur d'une émission zéro-phonon, lorsque le site est en champ fort. Cependant, nous n'observons aucune évidence de la présence d'une raie R2" associée. Afin d'expliquer l'absence de splitting, ou le faible splitting, de ce niveau 2E ", plusieurs hypothèses peuvent être proposées :

- il existe une raie R2" non visible à 20 GPa, mais qui devrait apparaître à plus haute pression. Ceci ne semble pas raisonnable, puisque la transition est achevée à peu près à 18 GPa, et aucune raie, si faible soit-elle, n'est présente à une énergie plus haute que la raie à 14550 cm^{-1} ;

- l'assignation est correct et le splitting du niveau 2E " n'est pas résolu, et donc, est inférieur à 10 cm^{-1} . Dans ce cas, il doit exister un site d'accueil du chrome très peu distordu dans la structure à haute pression.

Ces observations suggèrent donc que le site dominant la luminescence (à haute pression via la raie à 14600 cm^{-1} , mais aussi à basse pression à travers la bande large de faible énergie) est très différent des deux sites mis en évidence à plus basse pression.

En ce qui concerne les raies apparaissant à faible énergie ($13700\text{-}13800\text{ cm}^{-1}$) vers 8 GPa et près de la R", il est difficile de les attribuer à des raies zéro-phonon de sites isolés. Il pourrait s'agir éventuellement de sidebandes associées à la raie R". Cependant, les bandes de très faible énergie ne sont pas sans rappeler les transitions liées à des clusters observées dans les spinelles synthétiques. En particulier, ces raies pourraient provenir de grands clusters, alors que les raies situés près de la R" seraient dues à des paires Cr-Cr. A ce niveau, il n'est pas

possible de trancher définitivement, mais des expériences complémentaires en temps résolu permettraient sans doute de préciser la nature de ces bandes.

En résumé, il apparaît que la structure de la luminescence est très complexe, même lorsque tous les sites présents sont en champ fort. Cette complexité ne semble pas inhérente à notre propre échantillon, puisque plusieurs travaux précédents, de luminescence (Glynn et al., 1991 ; Moncorgé et al., 1991), d'excitation (Jia et al., 1991) et de cathodoluminescence (Benstock et al., 1997) suggèrent la présence de nombreux sites d'accueil du chrome dans la forstérite, qu'elle soit synthétique ou naturelle.

Dans la structure olivine $A^{2+}_2B^{4+}O_4$, constituée d'un empilement hexagonal compact légèrement distordu d'ions oxygène, les sites octaédriques sont occupés par les cations divalents, alors que le cation tétravalent occupe des sites tétraédriques isolés (Figure III-11). Deux familles de sites octaédriques se distinguent par leur environnement : les sites M1 de symétrie $\bar{1}$ et les sites M2 de symétrie m.

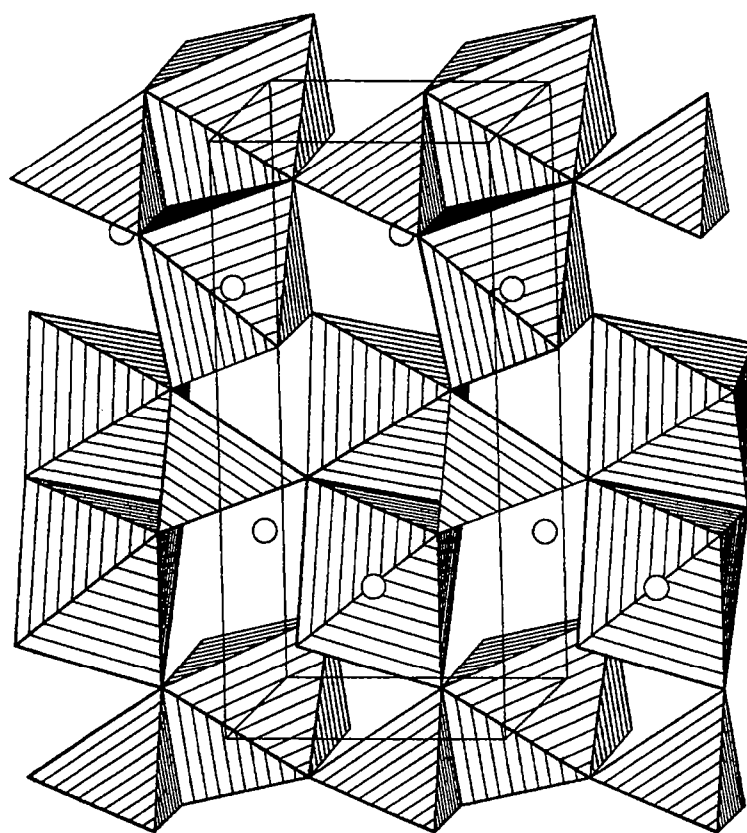


Figure III-11 : Structure de la forstérite Mg_2SiO_4 projetée selon l'axe c. (d'après Smyth & Bish, 1988).

Mg^{2+} occupe les octaèdres M1 et M2 (cercle) et Si^{4+} les tétraèdres.

D'après nos résultats, le chrome s'incorpore dans au moins trois sites non-équivalents : deux sites octaédriques très distordus, et, sans doute de façon majoritaire, un site octaédrique très peu déformé. Nous allons dans un premier temps examiner l'attribution des doublets présents à basse pression.

Le doublet R1-R2 a été observé par d'autres auteurs et attribué à du chrome dans le site M1, à partir de la mesure du splitting de la raie R1 (2.2 cm^{-1}) à très basse température correspondant au splitting du niveau fondamental 4A_2 (Glynn et al., 1991 ; Jia et al., 1991). En effet, d'après les résultats de RPE sur une forstérite dopée au chrome (Rager, 1977), Cr^{3+} se distribue uniquement dans les sites M1 et M2, et les valeurs du splitting du niveau fondamental de M1 et M2 sont respectivement de 2.2 et 1.4 cm^{-1} .

Nous proposons que les deux doublets observés à basse et moyenne pression (0-9 GPa) soient liés à Cr^{3+} dans les sites M1 et M2. Des deux sites, celui associé au doublet R1-R2 est en champ plus fort que celui associé au doublet R1'-R2', puisque ce dernier n'est pas observable à basse pression et qu'il n'apparaît qu'à une pression supérieure à 4 GPa. Si on considère que les paramètres de covalence sont comparables pour ces sites, le paramètre du champ cristallin de R1-R2 est supérieur à celui de R1'-R2', et donc les longueurs de liaisons Cr-O du site associé à R1-R2 sont plus faibles que celles du site associé à R1'-R2'. Donc, nous attribuons le doublet R1-R2 à du Cr^{3+} dans le site le plus petit, c'est à dire M1 (Mg-O moyen = 209.4 pm), et le doublet R1'-R2' à Cr^{3+} dans le site M2 (Mg-O moyen = 212.9 pm).

Par ailleurs, le splitting très large de ces doublets ne peut être expliqué que par une distorsion très importante du polyèdre, c'est à dire supérieure à la distorsion purement géométrique déduite de l'affinement de structure par diffraction des rayons X sur monocristal (Hazen, 1976). Nous proposons que cette distorsion soit induite par la présence d'une lacune adjacente aux sites (comme c'est le cas pour le site de symétrie quadratique dans le périclase (Imbusch et al., 1965 ; Henry et al., 1976)).

L'attribution de la raie R'' majoritaire à haute pression, et liée à la bande très intense à 11600 cm^{-1} , n'est pas sans équivoque. Nous avons vu qu'il s'agit d'un site très peu distordu (splitting comparable à celui de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ du Cr^{3+} dans le spinelle), or il n'existe pas de tel site dans la structure olivine. Nous proposons deux hypothèses possibles pour l'attribution de ce site. Il peut s'agir :

- d'un site octaédrique M1 ou M2 localement compensé par un Al^{3+} dans un site tétraédrique voisin conduisant à la diminution de la distorsion du site d'accueil ;

- de groupement de Cr^{3+} sous forme de clusters. Cependant, cette transition ne nous paraît pas avoir les caractéristiques d'une émission liée à des clusters. Par contre les bandes à plus basse énergie (14100 et 13800 cm^{-1}), présentes à haute pression sont assez proches de celles que nous avons observées dans les spinelles fortement dopés en chrome.

L'incorporation de chrome dans les sites octaédriques d'une forstérite pure ne peut se faire que par substitution de magnésium. Or, la différence de charge entre Cr^{3+} et Mg^{2+} implique la création d'autres défauts pour satisfaire l'électroneutralité. De ce fait, un mécanisme de substitution possible est la création de lacune de magnésium selon :



C'est sans doute ce mécanisme qui est impliqué dans l'incorporation du chrome dans les sites M1 et M2 associés aux doublets R1-R2 et R1'-R2' observés en luminescence. Cependant, la présence d'aluminium dans notre échantillon permet un autre type de substitution, en compensant les charges par une substitution d' Al^{3+} à la place de Si^{4+} dans les sites tétraédriques:



Ce mécanisme de substitution, qui n'implique pas de création de lacunes, est sans doute le plus favorisé, tant qu'il y a de l'aluminium. Il est donc fort possible que le site peu déformé qui domine le spectre de luminescence soit lié à ce type de substitution. Dans ce cas, la première hypothèse proposée précédemment est exacte.

Ces expériences de spectroscopie de luminescence montrent ici qu'il est très difficile d'étudier les systèmes multi-sites à basse pression lorsque plusieurs sites sont en champ faible ou intermédiaire comme dans la forstérite. En suivant la luminescence de cet échantillon à haute pression, nous sommes parvenus à montrer qu'il existait au moins trois sites d'accueil du chrome, dont deux sont les sites M1 et M2 de la structure. L'autre site dans lequel le chrome paraît s'incorporer de façon majoritaire ne peut être caractérisé avec précision mais est sans doute lié à la présence d'aluminium dans notre échantillon. Enfin, il convient de souligner que la contribution des clusters de chrome est suggérée par la présence de bandes à environ 13700-13800 cm^{-1} . La contribution de ces clusters ne semble toutefois pas dominante par rapport au

site donnant lieu à la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ à 14600 cm^{-1} à 20 GPa et à la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ à 11600 cm^{-1} à pression ambiante.

III.1.3. - Diopside

A partir du verre de composition $C_{25}M_{25}S_{50}$, nous avons cristallisé un diopside dont les caractéristiques ont été décrites précédemment. Les spectres de luminescence qui suivent ont tous été obtenus sur des échantillons de couleur verte, c'est à dire contenant principalement du Cr^{3+} .

Sur la Figure III-12 est présenté le spectre de luminescence du diopside étudié. Celui-ci se compose de deux bandes très larges vers 11000 et 13200 cm^{-1} , typiques de transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. De plus, la présence d'une raie de très faible intensité à 14500 cm^{-1} , indique une émission supplémentaire du type ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Des expériences à différentes températures ont montré que la transition zéro-phonon est couplée à la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ de haute énergie, mettant en évidence, comme dans la forstérite, la présence d'un site en champ intermédiaire.

Une remarque importante mérite d'être signalée à propos des propriétés de luminescence du diopside. Il s'agit de l'effet de polarisation sur la forme du spectre. En effet, le rapport d'intensité entre les deux bandes larges est très sensible à l'orientation du cristal comme on peut le voir sur la Figure III-12. Lorsque le faisceau laser est à peu près perpendiculaire à l'axe d'allongement du cristal, la bande à 13200 cm^{-1} est très intense. Par contre, lorsqu'il est parallèle à cet axe, l'intensité de cette bande est environ quatre fois moins importante et est comparable à celle de la bande de basse énergie, dont l'intensité n'évolue pas significativement.

Un effet similaire a été décrit par Khomenko & Platonov, 1985 sur un diopside naturel dopé au chrome, à partir de mesure d'absorption optique : l'intensité de la bande d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ est maximale lorsque l'excitation est perpendiculaire à c. Pour ces auteurs, ce site d'accueil est le site M1 du diopside.

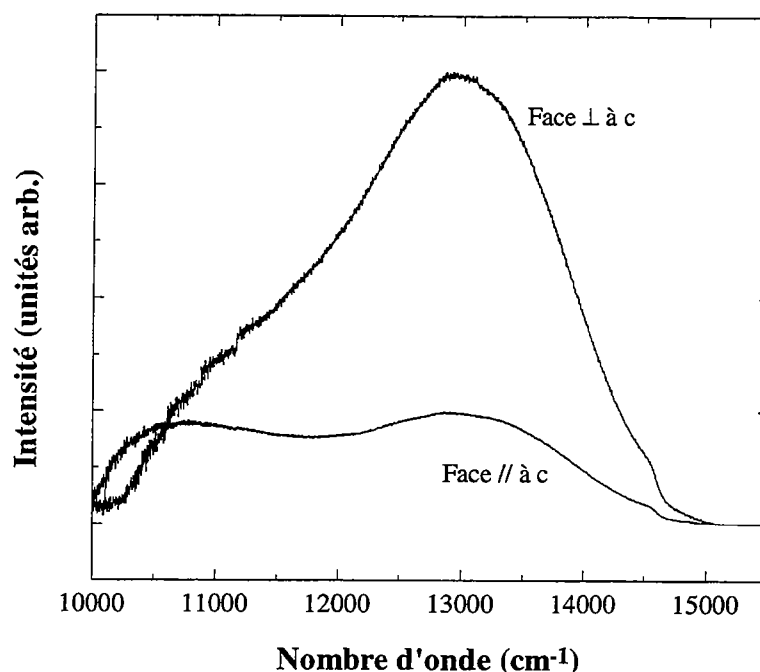


Figure III-12 : Spectres de luminescence d'un monocristal de diopside dopé au Cr^{3+} , dans deux conditions d'orientation.

- a) face parallèle à c (donc faisceau laser perpendiculaire à c) ;
- b) face perpendiculaire à c.

Les rapports d'intensité ont été ici conservés pour les deux spectres afin de montrer l'effet de l'orientation sur l'intensité absolue de l'émission.

La luminescence de cet échantillon de diopside a été suivie en cellule à enclumes de diamant jusqu'à 7 GPa (Figure III-13). L'influence de la pression se traduit d'une part par le déplacement des deux bandes larges vers les hautes énergies, et d'autre part par le passage progressif de la bande de plus haute énergie dans le champ fort. Au dessus de 6 GPa, la transition semble complète et le spectre se compose d'une bande large vers 12000 cm^{-1} et d'un doublet ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ près de 14600 cm^{-1} . Cette évolution confirme donc bien la présence de deux sites octaédriques occupés par Cr^{3+} .

De plus, on peut remarquer que la variation d'énergie de la bande de basse énergie avec la pression est assez faible ($dE/dP = 99 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) comparée à la bande de plus haute énergie ($dE/dP = 199 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) (Figure III-14). Comme nous le verrons dans le chapitre IV, on peut considérer que la variation d'énergie d'une transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ est fonction de la compressibilité du site d'accueil, en première approximation : plus la variation d'énergie avec la pression est forte, plus le site est compressible. Dans le cas du diopside, les données de haute pression suggèrent donc que le site de plus faible énergie est deux fois moins compressible que le site de plus fort champ cristallin.

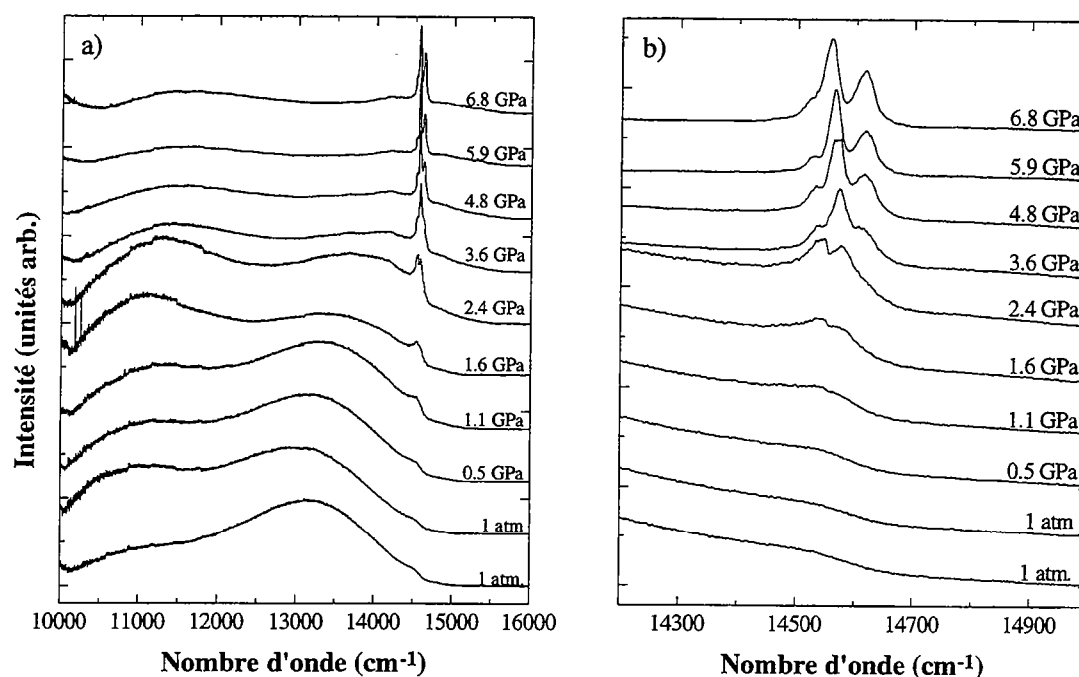


Figure III-13 : Evolution de la luminescence du Cr^{3+} dans un diopside synthétique.

a) domaine des transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

b) domaine restreint des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

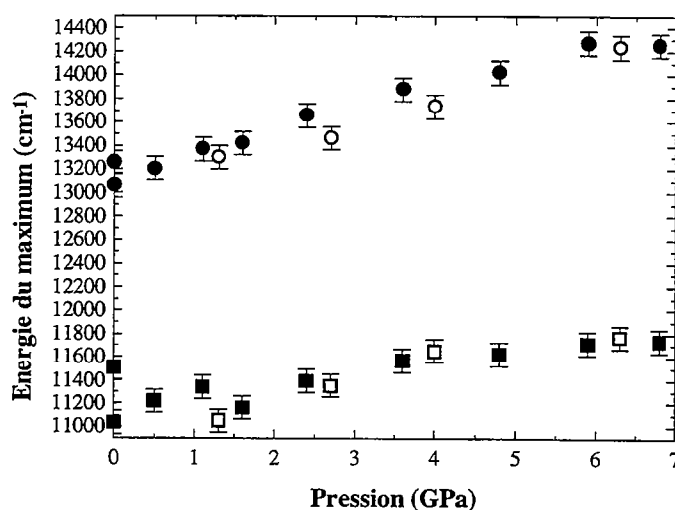


Figure III-14 : Résultats de l'ajustement des bandes larges présentes dans le spectre de luminescence du diopside en fonction de la pression.

Les ronds représentent la position de la bande de plus haute énergie et les carrés, la position de la bande de champ très faible. En noir, mesures en compression ; en blanc, mesures en décompression.

En ce qui concerne les transitions zéro-phonon, il est très difficile d'obtenir des valeurs d'ajustement fiables sur nos données de haute pression, car nous n'avons que très peu de points de mesure dans le domaine de pression où le site est en champ fort, et à basse pression le

doublet est très mal résolu. Nous présentons cependant l'énergie du maximum du doublet R1-R2 sur la Figure III-15. On observe ici une augmentation de l'énergie des raies, jusqu'à 3 GPa pour la raie R1 et jusqu'à 6 GPa pour la raie R2, puis une diminution à plus haute pression. Ce déplacement du doublet R1-R2 vers les hautes énergies, lors de la transition entre champ faible et champ fort est probablement dû à un effet de couplage spin-orbite qui modifie l'énergie du niveau 2E lorsque le site est en champ intermédiaire. Une fois la transition en champ fort accomplie, le décalage habituel vers les basses énergies est observé. Les points de haute pression permettent d'estimer que le splitting du niveau 2E est de l'ordre de $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$, c'est à dire bien inférieur à celui observé pour les sites M1 et M2 de la forstérite.

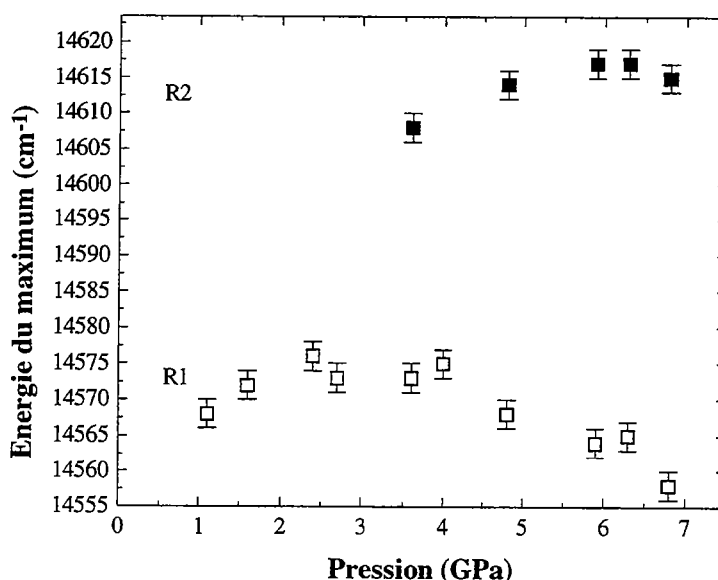


Figure III-15 : Evolution en fonction de la pression du maximum d'énergie des raies R1 et R2 du diopside.

Nous avons donc mis en évidence au moins deux sites d'accueil du Cr^{3+} dans le diopside : un site de champ intermédiaire et un site de champ faible à basse pression. Le comportement de ces sites à haute pression est très différent, le site de champ très faible étant nettement moins compressible que le site de champ intermédiaire. Ce dernier passe en champ fort progressivement, nous permettant d'identifier un doublet vers 14600 cm^{-1} . Par contre, nous n'avons pu obtenir d'informations sur le niveau 2E lié au site de bas champ. En effet, en extrapolant la variation d'énergie associée à la bande de basse pression, la transition champ fort - champ faible devrait avoir lieu entre 25 et 30 GPa, pression qu'il est périlleux d'atteindre avec nos cellules à enclumes de diamants.

Dans les clinopyroxènes du type du diopside, les cations autres que le silicium peuvent occuper deux positions cristallographiques distinctes, un site octaédrique et un site de coordinence 8, dénommés respectivement M1 et M2. Dans cette structure, les tétraèdres SiO_4 sont liés par un sommet et forment des chaînes parallèles à l'axe c qui sont séparées par les sites M1 et M2 (Figure III-16). Dans le diopside, le polyèdre M2, très distordu, est occupé par Ca^{2+} , alors que Mg^{2+} occupe les sites octaédriques M1.

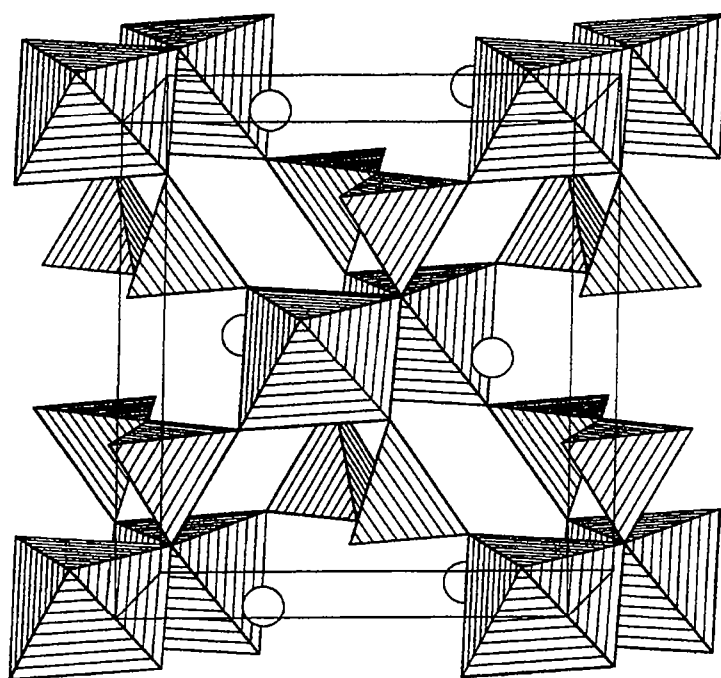


Figure III-16: Structure du diopside projetée selon l'axe c (d'après Smyth & Bish, 1988). Mg^{2+} occupe le site M1 (octaèdre), Ca^{2+} le site M2 (cercle) et Si^{4+} , les tétraèdres.

Nos résultats suggèrent que le chrome est présent dans au moins deux sites octaédriques dont les compressibilités respectives sont très différentes. Or, dans cette structure, il n'existe qu'un seul site cristallographique de coordinence 6, le site M1, occupé par le Mg^{2+} . Il est donc fort probable que le Cr^{3+} se substitue à Mg^{2+} dans les sites M1 du diopside. Cependant, pour satisfaire à l'électroneutralité de la substitution, l'incorporation de Cr^{3+} nécessite la création d'une lacune de Mg^{2+} . On a alors :



Ce mécanisme de substitution permet alors de répondre non seulement au problème de compensation de charge, mais aussi à la présence de Cr^{3+} dans deux sites non équivalents. En

effet, lors d'une telle substitution, la répartition géométrique des deux ions Cr^{3+} et de la lacune à la place des ions magnésium peut s'effectuer de trois manières différentes:

- les deux ions Cr^{3+} se distribuent de part et d'autre d'une lacune à la place de trois Mg^{2+} adjacents. Ce mécanisme semble, a priori, le apte à compenser les différences de charge à courte distance. Cependant, les résultats obtenus sur le périclase montrent qu'une telle répartition est possible mais qu'elle n'est pas majoritaire (Larkin & Imbusch, 1973). De plus, ce mécanisme implique 1) que les deux sites d'accueil de Cr^{3+} de part et d'autre de la lacune sont équivalents et doivent avoir des caractéristiques spectroscopiques similaires et 2) une interaction forte des couples Cr-Cr donnant lieu à une émission de type cluster comme celle observée dans les spinelles fortement dopés au chrome. Ce type de défaut ne donnerait donc probablement lieu qu'à une seule transition électronique observable, et sans doute en champ faible.

- les deux ions Cr^{3+} et la lacune sont fortement dissociés. Dans, ce cas, les deux sites d'accueil de l'élément trace doivent avoir les mêmes caractéristiques spectroscopiques.

- les deux ions Cr^{3+} se distribuent dans la structure, un seul des deux étant adjacent à la lacune de Mg^{2+} , l'autre étant fortement dissocié. Ici, nous avons bien deux sites d'accueil qui diffèrent par leur environnement local, le champ cristallin du site proche de la lacune, *i.e.* site compensé, étant alors plus faible que celui du site non-compensé. De plus, ce type de substitution paraît majoritaire lors l'incorporation du chrome dans le périclase (Henderson & Imbusch, 1989) et dans KMgF_3 de structure pérovskite (Lee et al., 1994). Enfin, nos résultats de haute pression qui impliquent que le site de plus faible champ est le moins compressible, justifient d'autant plus cette hypothèse. En effet, lors de la compression, les longueurs de liaisons diminuent, induisant une augmentation du champ cristallin, mais cet effet doit être minimisé pour un site proche d'une lacune cationique, cette dernière subissant majoritairement la contraction.

Nos résultats de luminescence sont donc plutôt compatibles avec un mécanisme de substitution impliquant la création d'une lacune proche d'un seul des deux site d'accueil du Cr^{3+} . Nous discuterons plus loin des conséquences de tels mécanismes de substitution.

III.1.4. - Enstatite

Le spectre de luminescence de l'enstatite dopée au chrome (Figure III-17) possède une grande similitude avec celui du diopside présenté précédemment. On y retrouve deux bandes larges vers 11200 cm^{-1} et 13000 cm^{-1} , dont les intensités sont fortement dépendantes de l'orientation de l'échantillon (Figure III-17). De plus, on reconnaît vers 14600 cm^{-1} , un épaulement de faible intensité qui pourrait provenir d'une transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

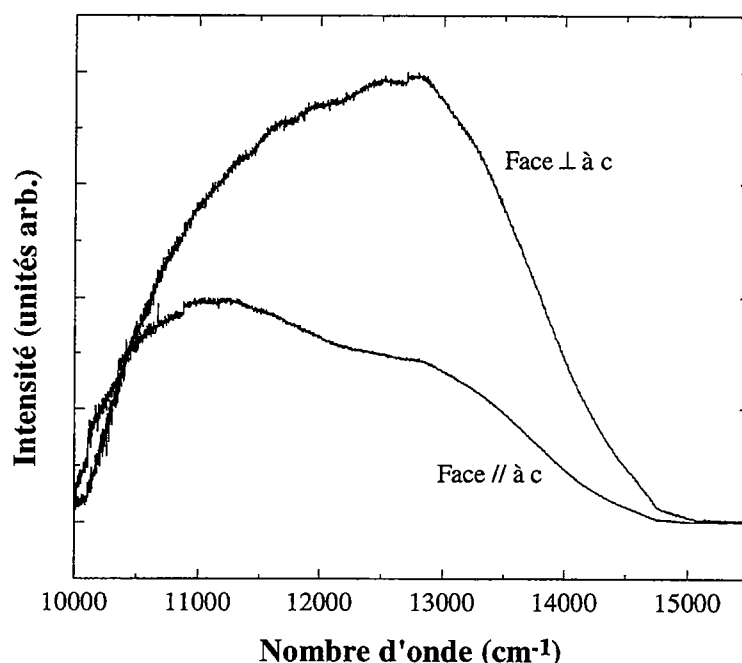


Figure III-17 : Spectre de luminescence de l'enstatite dopée au chrome dans deux orientations différentes.

Nous avons enregistré le spectre de cet échantillon à la température de l'azote liquide, afin de préciser les caractéristiques de la bande de plus grand champ cristallin. Sur ce spectre (Figure III-18), on note l'apparition d'un doublet de faible intensité à 14605 et 14654 cm^{-1} . Parallèlement, la bande située à 13000 cm^{-1} à température ambiante est décalée d'environ 200 cm^{-1} vers les hautes énergies, indiquant une contraction des liaisons Cr-O, et subit une baisse d'intensité. Ces résultats mettent donc en évidence que la bande large de plus haute énergie présente les caractéristiques d'une émission de type intermédiaire.

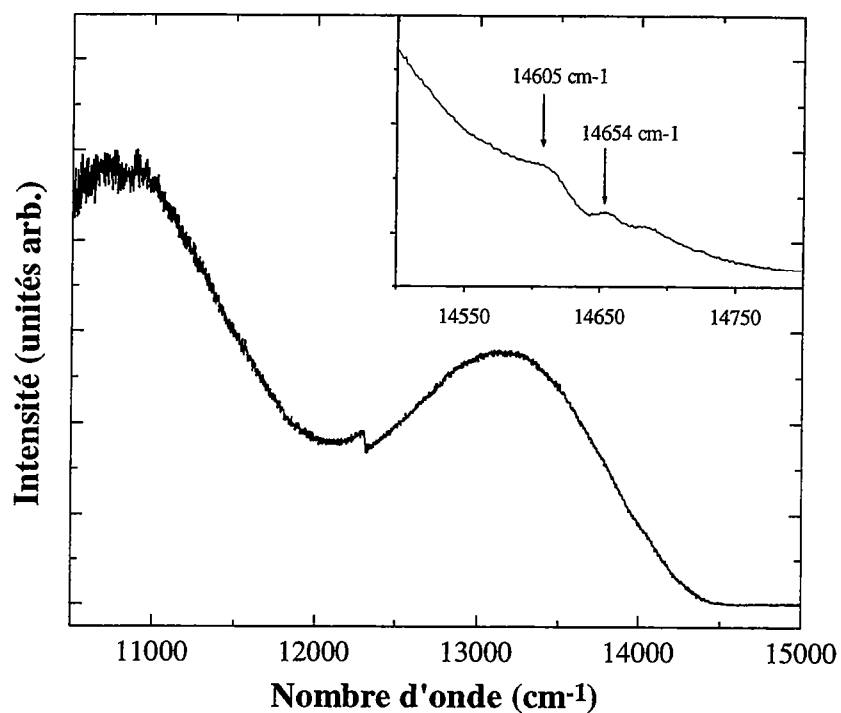


Figure III-18 : Luminescence de l'enstatite à 77 K et détail (insert) dans le domaine des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

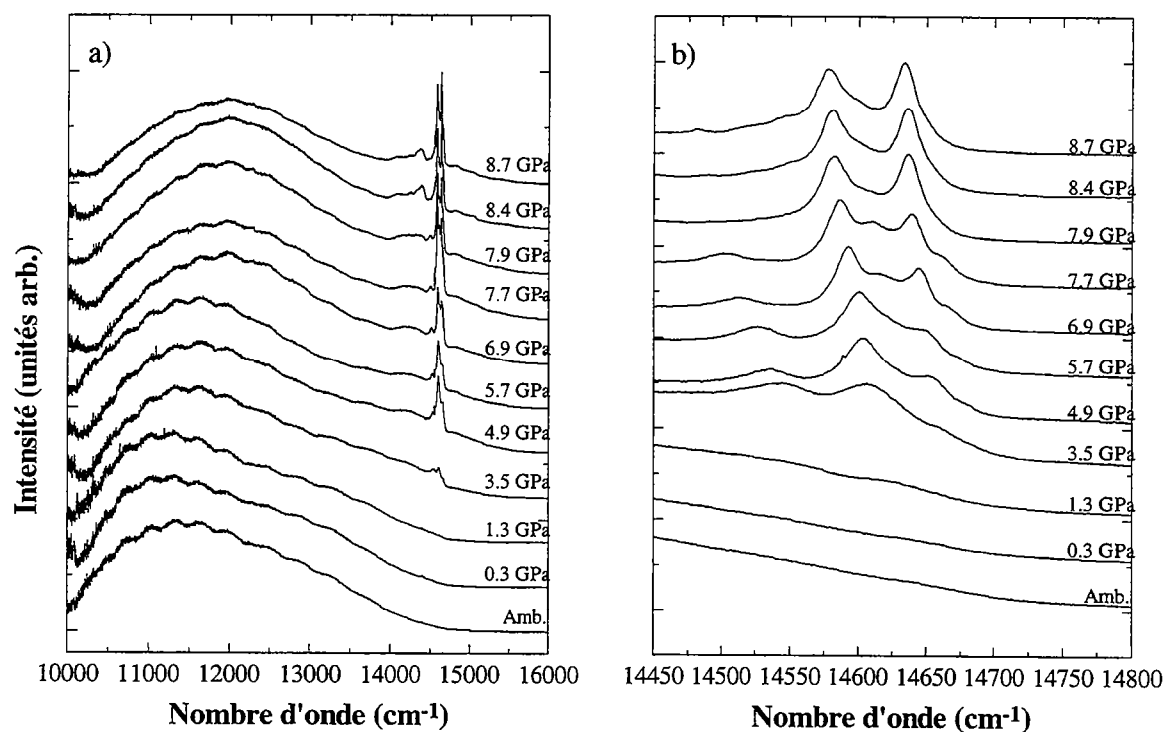


Figure III-19 : Evolution de la luminescence de l'enstatite étudiée à différentes pressions.

- a) domaine des transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$
- b) domaine restreints des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

Des expériences de haute pression ont été conduites sur cet échantillon (Figure III-19) jusqu'à environ 9 GPa. Au cours de la compression, les bandes larges se déplacent vers les hautes énergies. La bande de champ intermédiaire passe progressivement en champ fort, au profit du doublet mis en évidence à basse température. On peut voir sur la Figure III-20, que la variation d'énergie de la bande à 11000 cm^{-1} , est beaucoup plus faible ($dE/dP = 102\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) que celle de haute énergie ($dE/dP = 163\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Ces valeurs sont voisines de celles obtenues pour les bandes comparables du diopside. Le site de plus faible champ est donc aussi marqué par une compressibilité plus petite que le site de champ intermédiaire.

Les résultats de l'ajustement des raies R1 et R2 avec la pression sont présentés Figure III-21. La variation négative de l'énergie de ces deux raies lorsque la pression augmente, est compatible avec une diminution des paramètres de covalence B et C, et donc avec une diminution des longueurs de liaisons Cr-O. De plus, l'augmentation du splitting semble indiquer une augmentation de la distorsion du site occupé par le chrome.

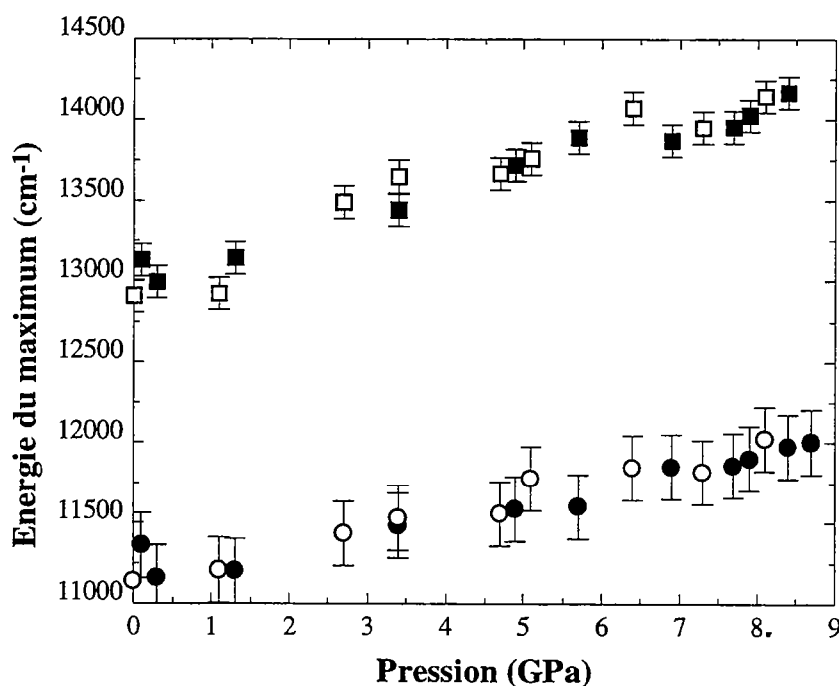


Figure III-20 : Evolution de la position des maxima d'intensité des bandes larges en fonction de la pression.

Les carrés représentent la position de la bande de plus haute énergie et les ronds, la position de la bande de champ très faible. En noir, mesures en compression ; en blanc, mesures en décompression.

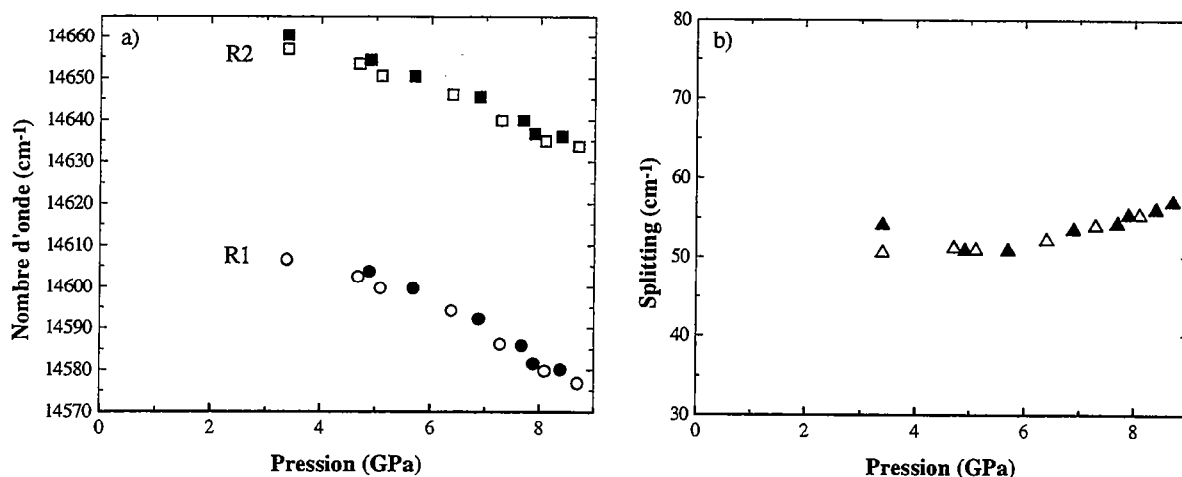


Figure III-21 : Evolution des maxima des raies R1 et R2 (a) et du splitting (b) en fonction de la pression.

En noir, mesures en compression ; en blanc, mesures en décompression.

L'acquisition simultanée des spectres Raman de l'enstatite durant l'expérience de haute pression (Figure III-22) nous a permis de suivre la transition de phase $P2_1/c \rightarrow C2/c$. En effet, cette transition se traduit en spectroscopie Raman, par l'apparition d'une raie intense vers 500 cm⁻¹ et par la transformation du doublet à 700 cm⁻¹ en une raie unique. Les pressions de transitions, entre 7.7 et 7.9 GPa en compression et 5.1 et 6.4 GPa en décompression, sont identiques à celles obtenues sur l'enstatite pure par diffraction des rayons X (Angel & Hughes-Jones, 1994) et spectroscopie Raman (Ross & Reynard, 1995). Nous pouvons voir sur les Figure III-19, Figure III-20, Figure III-21, que cette transition de phase n'implique pas de changement significatif dans la position des bandes larges et du doublet en luminescence. Cependant, sur la Figure III-19b, on peut noter que les deux épaulements, qui sont probablement des sidebandes vibrationnelles, que l'on distingue à 6.9 et 7.7 GPa de part et d'autre de la raie R2 disparaissent au dessus de la transition. Un comportement semblable a été reconnu lors de la décompression, ces épaulements réapparaissant sur le spectre à 5.1 GPa. Il semble donc que la transition de phase étudiée ne produit que peu d'effet sur les niveaux d'énergie du chrome, mais que sa structure vibrationnelle y soit plus sensible.

Nous pouvons résumer brièvement les différentes informations obtenues par l'étude de la luminescence du chrome dans l'enstatite. Premièrement, il faut souligner la grande similitude des spectres de l'enstatite et du diopside, décrite précédemment : i) deux sites octaédriques, l'un en champ faible, l'autre en champ intermédiaire, ii) doublet 2E ayant une énergie

comparable, iii) valeur du splitting similaire, iv) variations d'énergies des bandes larges à haute pressions comparables.

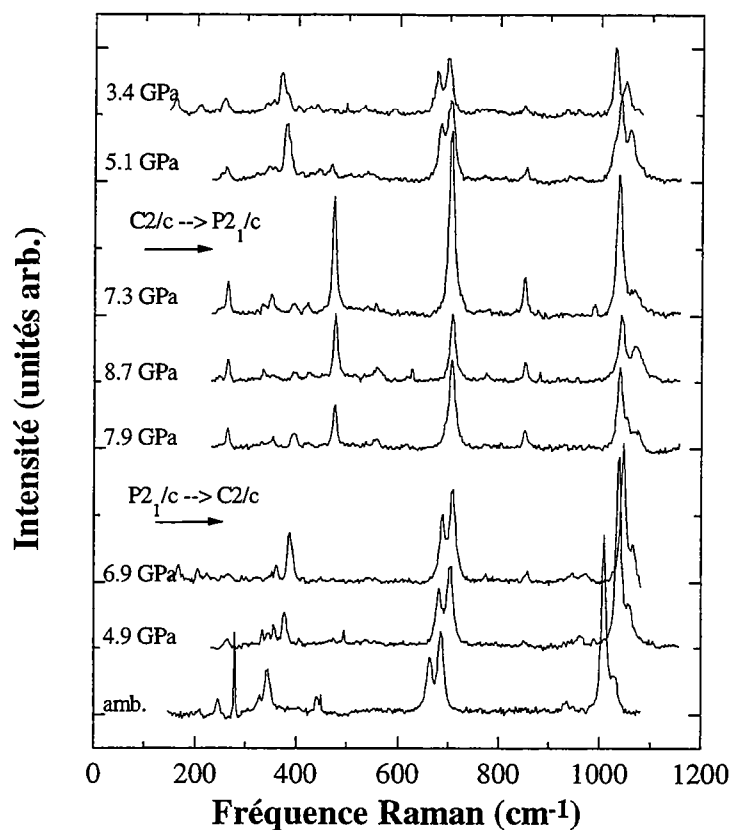


Figure III-22 : Spectres Raman de l'enstatite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ à haute pression marquant la transition de phase low-clinoenstatite - high-clinoenstatite.

La structure de la clinoenstatite étudiée (Figure III-23) est constituée de tétraèdres SiO_4 groupés sous forme de chaînes parallèles à l'axe c . Le magnésium occupe deux sites distincts tous deux de coordinence 6 et de symétrie 1 : le site M1 et le site M2 plus distordu. Les deux sites d'accueil de Cr^{3+} mis en évidence par luminescence sont donc possiblement les sites octaédriques M1 et M2. Cependant, l'incorporation de deux Cr^{3+} à la place de deux Mg^{2+} nécessite, de la même façon que dans la forsterite et le diopside, la création d'une lacune. En raison de l'analogie des propriétés de luminescence du chrome dans le diopside et l'enstatite, nous proposons, en fait, que le chrome n'entre que dans les sites M1, les plus réguliers. Les deux populations observées proviennent alors des différences entre un site M1 non-compensé (sans lacune adjacente) et un site M1 compensé localement.

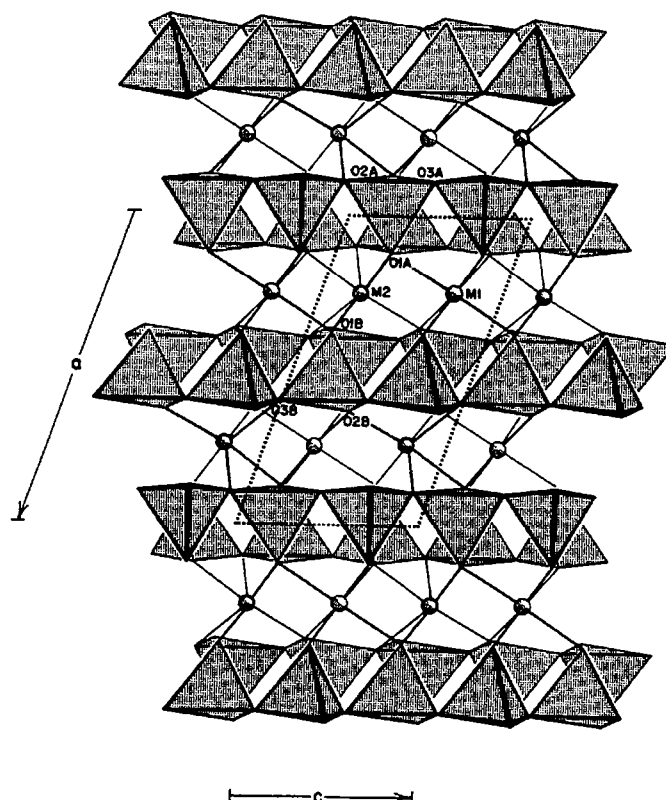


Figure III-23 : Structure de la clinoenstatite $P2_1/c$ projetée sur le plan (010) (d'après Prewitt, 1980).

Mg^{2+} occupe les sites octaédriques M1 et M2, et Si^{4+} les sites tétraédriques.

III.2.- Phases cristallines de haute pression

III.2.1. - $MgSiO_3$ Ilménite

Le spectre de luminescence en conditions ambiantes de température et de pression de l'ilménite contenant des traces de chrome est présenté Figure III-24. Celui-ci se caractérise par une bande très large située vers 13000 cm^{-1} et deux raies fines intenses R1 et R2 à 14100 et 14170 cm^{-1} . Dans ce cas, il n'est pas possible d'attribuer cette émission du Cr^{3+} dans un seul site de champ intermédiaire, en raison de la forte intensité de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. De plus, à haute température le doublet est toujours intense et nous n'avons pas observé de relation entre les intensités du doublet et de la bande large.

Donc, la bande large est typique d'une transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, symptomatique de la présence de chrome trivalent en champ octaédrique faible (cf. minéraux de basse pression). Néanmoins, le maximum de cette transition est très élevé, suggérant que l'on est sans doute à la limite du champ faible. Le doublet présent entre 14100 et 14200 cm^{-1} correspond à une transition du type ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et témoigne de la présence de Cr^{3+} en champ fort. Nous mettons donc ainsi en évidence une distribution du chrome dans deux sites cristallographiquement distincts.

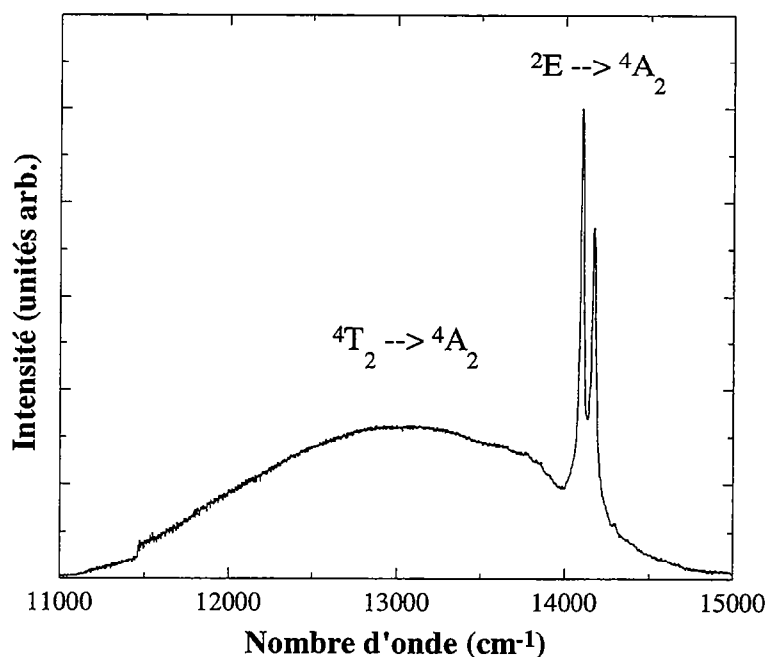


Figure III-24 : Spectre de luminescence de MgSiO_3 ilménite en conditions ambiantes.

La luminescence de cet échantillon a été suivie en cellule à enclumes de diamant jusqu'à 16 GPa (Figure III-25). L'effet de la pression se traduit principalement par un déplacement de la bande large vers les hautes énergies, comme cela est attendu pour une transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, son énergie étant reliée directement à Dq . D'autre part, l'intensité de cette bande diminue fortement, conduisant à sa disparition au dessus de 8 GPa. Parallèlement, deux nouvelles raies fines apparaissent dans le domaine des énergies des transitions zéro-phonon à partir de 4 GPa. Ces deux raies, $R1'$ et $R2'$, se situent à une énergie un peu supérieure à celle de $R1$ et $R2$ présentes à basse pression et subissent un déplacement vers les basses énergies lorsque la pression augmente. Il s'agit donc bien d'un doublet provenant du splitting d'un niveau 2E . Cette évolution montre très clairement le passage en champ fort de la bande large de basse pression,

induit par l'augmentation du paramètre du champ cristallin lors de la compression. A 8 GPa (Figure III-25), on note que la transition est quasiment achevée, la contribution de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ étant pratiquement nulle.

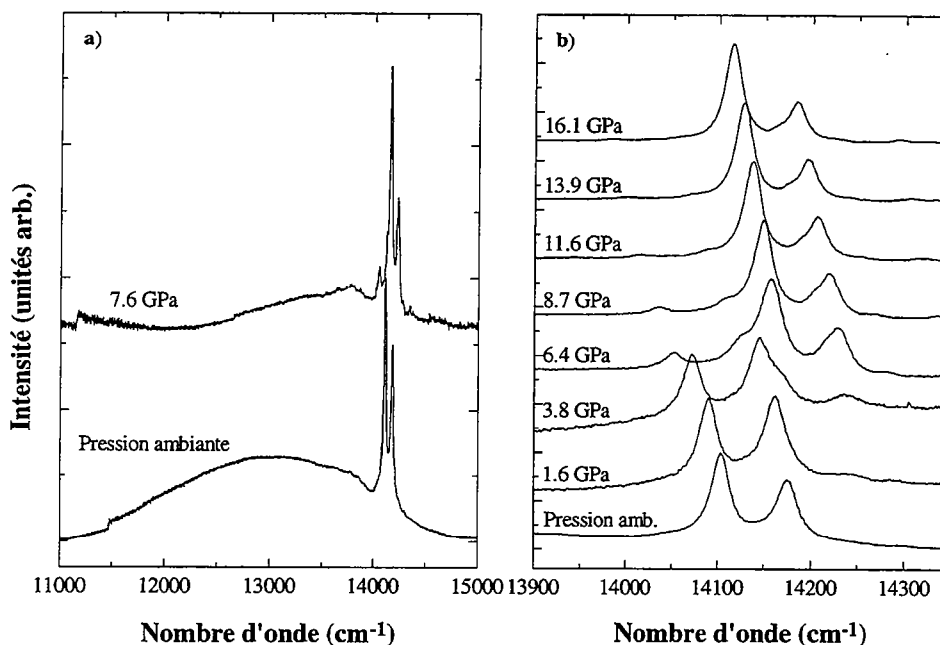


Figure III-25 : Spectres de luminescence de $\text{Cr}^{3+}:\text{MgSiO}_3$ ilménite à différentes pressions.

- a) domaine des transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$
 b) domaine restreint des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

En ce qui concerne les transitions zéro-phonon, le déplacement des raies R1-R2 et R1'-R2', résulte aussi de la diminution des longueurs de liaisons Cr-O pour les deux sites. Par ailleurs, l'intensité des raies R1 et R2 diminue relativement à l'intensité des nouvelles raies R1' et R2'. Ce comportement peut être expliqué par le déplacement des bandes d'absorption par rapport à l'énergie de la raie excitatrice. En effet, l'intensité de l'émission dépend au premier ordre de l'intensité absorbée par l'ion. Or, lorsque la pression augmente, les bandes d'absorption du chrome (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) se déplacent vers les hautes énergies, puisque Dq augmente. Nous avons représenté schématiquement sur la Figure III-26 le spectre d'absorption que l'on peut attendre pour chacun des sites à pression ambiante et à haute pression :

- pour le site de champ fort, le paramètre Dq est élevé et l'énergie de la raie excitatrice correspond à peu près au maximum d'absorption de ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ à pression ambiante, alors qu'à haute pression l'absorption par cette bande est minimum.

- le site de plus faible champ cristallin possède une valeur de Dq nettement plus faible à une atmosphère. Par contre à haute pression, le maximum de la bande d'absorption est déplacé

vers l'énergie de l'excitatrice. Donc, l'intensité absorbée est plus importante, et l'intensité d'émission croît.

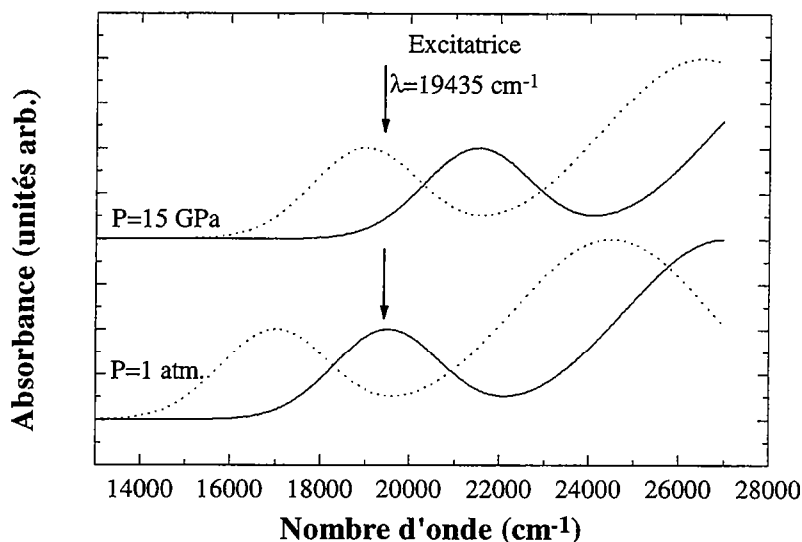


Figure III-26 : Représentation schématique du spectre d'absorption associé à chacun des sites de l'ilménite à pression ambiante et haute pression.

La courbe continue représente les bandes d'absorption liées au site de champ fort, alors que celle en pointillés représente les bandes d'absorption liées au site de plus faible champ.

Mais dans ce cas, l'intensité de la bande large ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ devrait être très faible à basse pression, puisque l'on est dans un minimum d'absorption (entre ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$). Ceci est cohérent avec l'observation que la bande large ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ à pression ambiante a une intensité plus faible que le doublet ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ du site de champ fort, alors que l'intensité d'une émission ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ devrait être d'environ deux ordres de grandeur plus élevée que celle d'une émission ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. La variation relative d'intensité des doublets au cours de la compression peut donc s'expliquer de façon cohérente en tenant compte du spectre d'absorption associé. Des expériences complémentaires pourraient être envisagées afin de déterminer la véracité de ce modèle : spectre d'excitation, spectroscopie de luminescence en temps résolu, luminescence à haute pression en utilisant différentes raies d'excitation.

Les résultats de l'ajustement des raies des doublets R1-R2 et R1'-R2' sont présentés Figure III-27 et Figure III-28. On peut noter que la variation d'énergie des raies R1 et R2 est linéaire avec la pression sur tout le domaine de pression étudié. Par contre, pour le doublet R1'-R2', cette variation ne devient linéaire qu'au dessus de 5 GPa. Entre 0 et 5 GPa, la variation d'énergie de la raie R2' est très faible et augmente avec la pression jusqu'à se stabiliser

à partir de 5 GPa. Cette évolution qui est observée lors d'une transition du champ faible vers le champ fort (cf. Rinzler et al., 1993), est induite par le mélange des niveaux 2E et 4T_2 occasionné par couplage spin-orbite lors du passage d'un champ à l'autre (champ intermédiaire). Ce comportement n'est pas clairement visible sur la raie R1', en raison de la superposition de cette raie avec la raie R2, biaisant ainsi son ajustement précis.

Les variations d'énergie obtenues sur les parties linéaires de ces évolutions sont très différentes pour les deux doublets : $-4.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le niveau 2E et $-7.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le niveau ${}^2E'$. Par contre, le splitting de ces deux niveaux reste constant durant la compression indiquant qu'il n'y pas de variation de la distorsion de ces sites octaédriques.

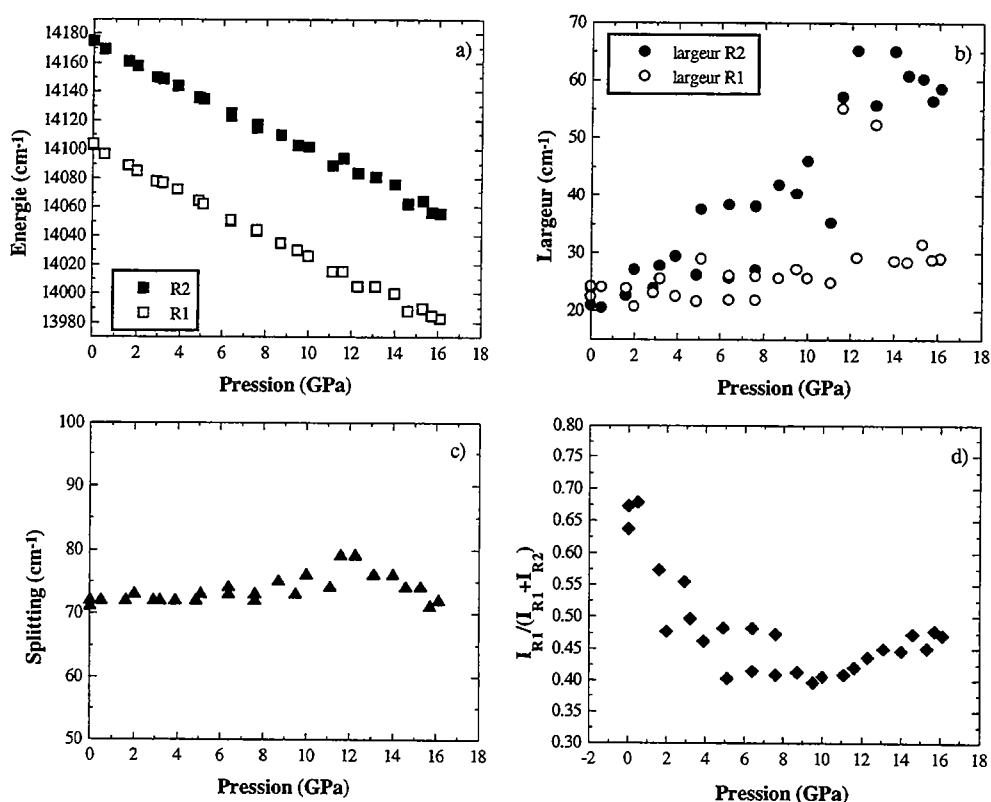


Figure III-27 : Evolution des paramètres issus de l'ajustement des raies R1 et R2 de l'ilménite.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau 2E
- d) Rapport des intensités

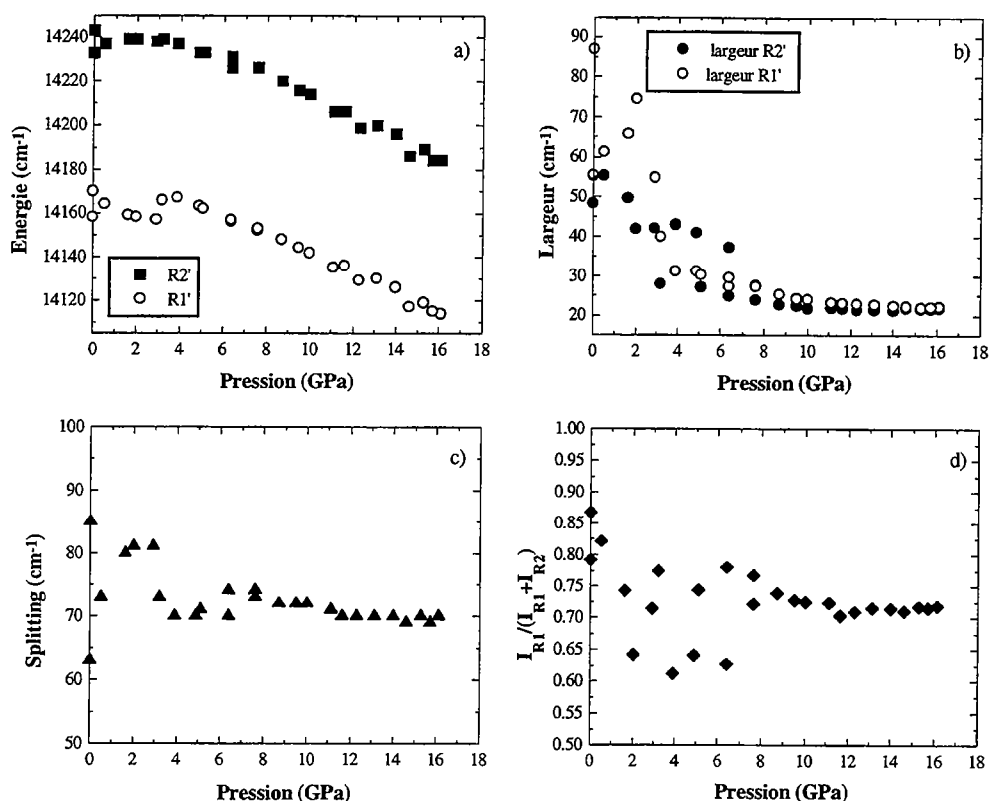


Figure III-28 : Evolution des paramètres issus de l'ajustement des raies R1' et R2' dans l'ilménite.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau ²E'
- d) Rapport des intensités

Ces résultats, à pression ambiante et à haute pression, montrent donc que le chrome trivalent est substitué dans deux sites distincts, dont l'un est en champ fort et l'autre en champ faible à basse pression. Les données de haute pression sont compatibles avec une compression homogène des liaisons, sans évolution de la distorsion.

Nous allons maintenant examiner les possibilités d'incorporation de Cr³⁺ dans la structure ilménite au vu de ces caractéristiques cristallographiques.

La structure ilménite A²⁺B⁴⁺O₃, de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}$), est constituée d'un empilement hexagonal légèrement distordu d'ions oxygène (Figure III-29). De la même façon que dans la structure corindon, deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les cations A²⁺ et B⁴⁺ (dans le corindon, ceux-ci sont occupés uniquement par Al³⁺). Ces sites octaédriques occupés sont groupés par paires le long de l'axe ternaire, lesquelles sont

séparées par un site vacant. La phase MgSiO_3 ilménite, possède donc deux sites octaédriques non équivalents, tous deux de symétrie rhomboédrique (groupe ponctuel C_3), l'un occupé par du silicium Si^{4+} , site OcSi, et l'autre par du magnésium Mg^{2+} , site OcMg (Horiuchi et al., 1982). Etant donnée la différence de charge des deux cations, la taille des deux sites octaédriques est très différente, la longueur moyenne des liaisons Si-O du site OcSi étant de 179.9 pm, alors que celle des liaisons Mg-O dans OcMg est de 207.6 pm. De plus, chaque octaèdre OcSi partage une arête avec le site OcSi voisin et une face avec un octaèdre OcMg, et inversement pour chaque site OcMg (Figure III-29).

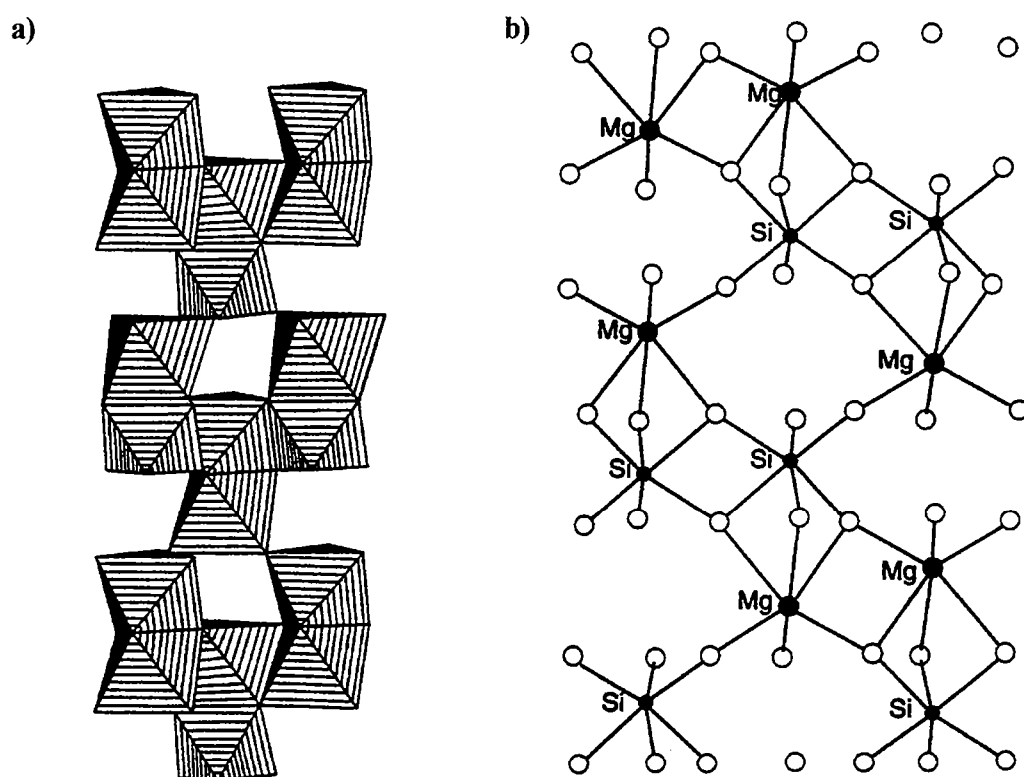


Figure III-29 : Projection dans le plan (100) de la structure de MgSiO_3 ilménite.

Afin de respecter la neutralité des charges, l'incorporation de Cr^{3+} dans la phase MgSiO_3 ilménite peut s'effectuer à la faveur d'une substitution couplée telle que



Dans ce cas, il n'y a pas de formation de lacune. Cependant, afin de minimiser le déséquilibre électrostatique engendré par la substitution d'un ion trivalent par un ion divalent ou quadrivalent, il est possible que l'incorporation des deux ions Cr^{3+} se fasse dans des sites

voisins, sinon adjacents. L'absence de signature émissive typique de clusters indique au contraire que ce n'est pas le cas.

Dans les minéraux de basse pression, la taille des sites d'accueil du chrome est comparable à celle de OcMg, l'ion substitué étant aussi du magnésium. Comme nous l'avons vu aux paragraphes § III.1.2 - III.1.4, dans de tels sites, le chrome apparaît en champ faible ou intermédiaire. On peut donc raisonnablement penser que dans l'ilménite, le site de champ faible correspond à un chrome substitué à un magnésium dans le site OcMg. En conséquence, le site de champ fort correspond à un site OcSi occupé par du Cr^{3+} . Ces conclusions rejoignent les résultats obtenus par RPE sur l'incorporation de Cr^{3+} dans une ilménite similaire, la geikielite de composition MgTiO_3 , pour laquelle deux sites cristallographiques d'accueil de Cr^{3+} sont mis en évidence, et interprétés comme le résultat d'une substitution couplée de deux Cr^{3+} à la place d'un ion Mg^{2+} et d'un ion Ti^{4+} (Haider & Edger, 1980).

Par rapport à Cr^{3+} dans le corindon, les niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^2\text{E}'$ associés aux sites OcSi et OcMg sont caractérisés par un splitting important (29 cm^{-1} dans le corindon et 70 cm^{-1} dans l'ilménite MgSiO_3) et une énergie beaucoup plus faible (14420 cm^{-1} dans le corindon contre $14150\text{-}14200\text{ cm}^{-1}$ dans l'ilménite MgSiO_3). Nous avons déjà fait remarquer que le splitting est considéré comme une mesure de la distorsion géométrique du site. Néanmoins, celui-ci peut aussi traduire le fait que l'ion Cr^{3+} ne se trouve pas exactement au centre du site, sans pour cela que la position des ligands soient modifiées. L'existence d'un site vacant adjacent au site OcSi et OcMg dans la structure ilménite, ainsi que la différence de charge entre le cation substitué et Cr^{3+} devraient favoriser d'autant plus ce déplacement (Zheng, 1994). Une autre explication au splitting important observé pourrait être l'influence des second voisins sur la magnitude du splitting.

Nous ne disposons pas, cependant, d'arguments pour confirmer ou infirmer ces hypothèses et seules des expériences (par exemple, EPR et luminescence à très basse température) et calculs théoriques complémentaires pourront apporter de telles précisions. En ce qui concerne la position des niveaux ${}^2\text{E}$ dans l'ilménite MgSiO_3 , la seule explication à la plus faible énergie de ces niveaux par rapport à celle observée dans le corindon est liée à une différence dans la covalence de liaisons Cr-O dans ces deux structures. Or, il s'avère que dans l'ilménite, Si^{4+} est en coordinence 6, ce qui doit nécessairement jouer sur la polarité des oxygènes du site SiO_6 . Le silicium portant la même charge électrostatique en site tétraédrique

et en site octaédrique, on pourrait s'attendre à ce que les oxygènes de l'octaèdre fassent des liaisons plus covalentes avec l'ion d'un site adjacent (par exemple avec Cr^{3+}) que les oxygènes d'un tétraèdre dont les liaisons Si-O sont déjà fortement polarisées. Dans ce cas, la covalence de liaisons Cr-O dans l'ilménite doit être plus grande que dans le corindon, et donc l'énergie moyenne du niveau ^2E plus faible, comme le montrent nos expériences.

En résumé, l'étude de l'ilménite dopée $\text{Cr}^{3+} : \text{MgSiO}_3$ montre que Cr^{3+} occupe deux sites cristallographiques distincts. Ces résultats obtenus d'après l'analyse de la luminescence du Cr^{3+} à pression ambiante et son évolution à haute pression, suggèrent donc que l'incorporation de Cr^{3+} dans cette structure s'effectue par substitution couplée à la place de Mg^{2+} et Si^{4+} , sans création de lacune. Ce mécanisme de substitution apparaît d'autant plus remarquable qu'il est mis en évidence pour de très faibles concentrations en chrome, de l'ordre de 1 à 10 ppm.

III.2.2.- Grenats de la série pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - majorite $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$

Les grenats sont des oxydes de composition générale $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, dans lesquels les sites A, B et C ont, respectivement, une coordinence de 8, 6 et 4. Parmi les grenats d'intérêt géologique, les grenats majoritiques, de formule générale $\text{M}_{(3+x)}\text{Al}_{2(1-x)}\text{Si}_{(3+x)}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Mg}$, Fe, Ca et $0 < x < 1$, sont des phases importantes du manteau terrestre, et particulièrement de la zone de transition, dont ils constitueraient 40 % selon le modèle pyrolitique et 60 % dans le modèle piclogitique. Lors de ce travail, nous nous sommes intéressés à cinq termes de la série pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - majorite $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, dont les deux pôles purs.

III.2.2.1.- Pyrope

Dans le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, synthétisé en piston-cylindre à 3 GPa et 1000°C pendant 6 heures, la luminescence (Figure III-30 et Figure III-31) se traduit par un doublet intense à 14559 et 14623 cm^{-1} , associé à une structure complexe et assez intense de sidebands vibrationnelles.

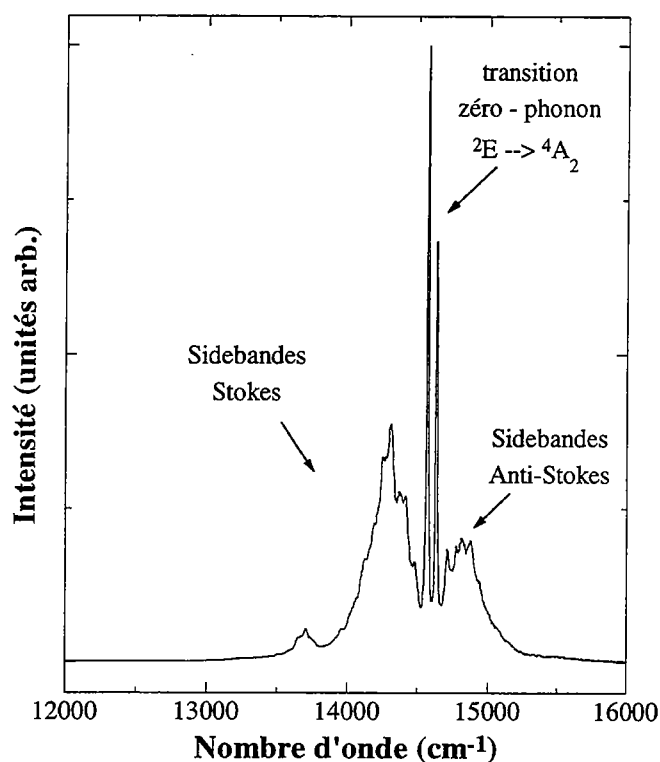


Figure III-30 : Spectre de luminescence du pyrope entre 12000 et 16000 cm^{-1} .

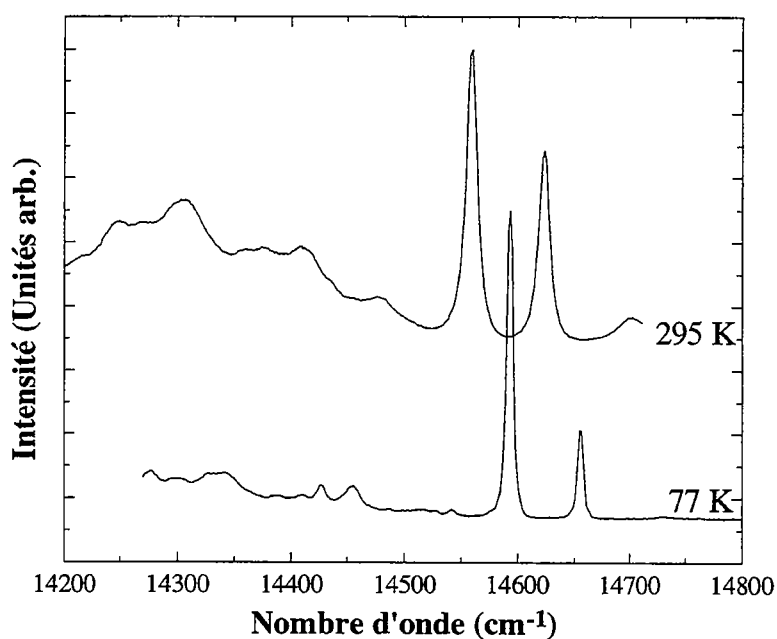


Figure III-31 : Détail de luminescence du pyrope dopé au Cr^{3+} à température ambiante et 77 K.

Le spectre de luminescence de cet échantillon acquis à la température de l'azote liquide (Figure III-31) ne laisse aucun doute quant à l'assignation des deux raies intenses, R1 et R2, à un doublet issu du splitting d'un niveau ^2E . En effet, à cette température, le doublet est décalé vers les hautes énergies (14493 et 14656 cm^{-1}) et surtout, l'intensité de la raie de plus haute

énergie ainsi que celle des sidebands diminuent fortement. Cette diminution d'énergie est liée à la diminution de l'occupation des niveaux vibrationnels thermiquement activés. En particulier, on considère généralement (Lee et al., 1994) que le rapport des intensités de R1 et R2 est déterminé par la loi de Boltzmann, que l'on peut écrire dans ce cas :

$$\frac{I_2}{I_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. III-5})$$

avec I_1 et I_2 , les intensités respectives des raies R1 et R2 ; ΔE le splitting du niveau 2E , k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Nous avons pu vérifier cette équation après avoir acquis les spectres de luminescence de ce pyrope entre 77 K et 700 K. Ces résultats sont présentés Figure III-32 à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius. La valeur du splitting ΔE obtenue par ajustement des points expérimentaux à l'aide de l'équation précédente est très peu différente de celle mesurée expérimentalement entre R1 et R2 (valeur ajustée : 67 cm^{-1} ; valeur expérimentale : 63 cm^{-1}).

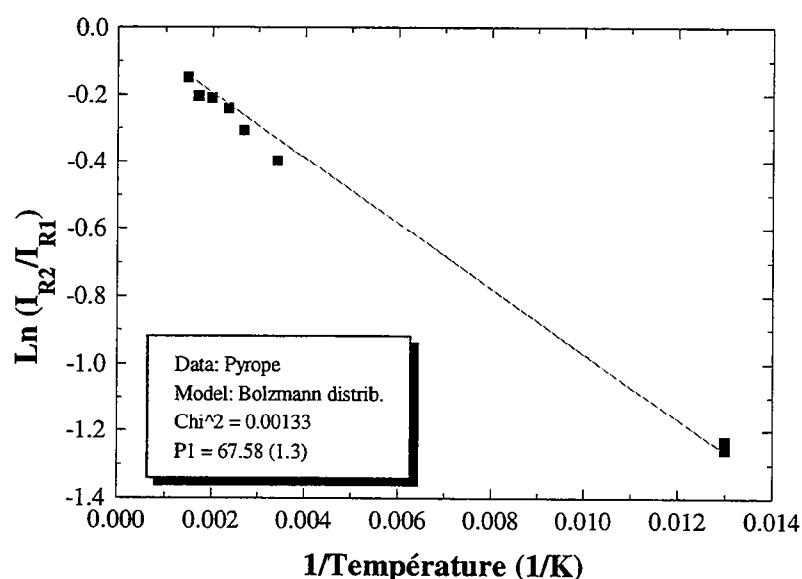


Figure III-32 : Diagramme d'Arrhenius représentant le rapport des intensités R1 et R2 du niveau 2E dans le pyrope, en fonction de l'inverse de la température.

L'ajustement des points expérimentaux à l'aide de la fonction théorique (loi de Boltzmann) est figuré par la droite. Le splitting obtenu par cet ajustement est de 67 cm^{-1} .

Nous avons acquis des spectres de luminescence de cet échantillon en cellule à enclumes de diamant jusqu'à 15 GPa. L'augmentation de la pression se traduit principalement par un déplacement des raies R1 et R2 (Figure III-33). Cette variation d'énergie est linéaire

jusqu'à 12 GPa (Figure III-34), la pente de la droite passant par les points de R1 étant de $-4.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Il apparaît d'autre part, que le splitting diminue avec la pression, ce qui semblerait indiquer une faible diminution de la distorsion du site d'accueil du chrome. Enfin, on peut noter que l'augmentation des contraintes déviatoriques, provoquée par la solidification du milieu transmetteur de pression au dessus de 10 GPa, se traduit, entre autres, par une augmentation notable de la largeur des raies R1 et R2. Ceci met en avant la sensibilité de la largeur des transitions zéro-phonon aux conditions hydrostatiques régnant à l'intérieur de la cellule, que l'on peut observer de la même façon sur le spectre du rubis.

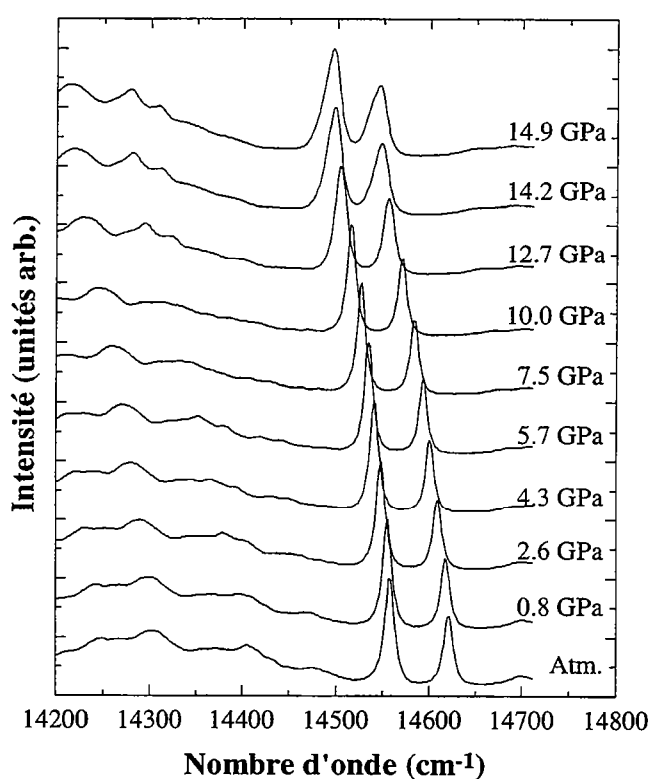


Figure III-33 : Spectres de luminescence du Cr^{3+} dans le pyrope à différentes pressions.

Nos résultats indiquent donc que le chrome trivalent est présent dans un seul site octaédrique. Or, dans la structure du pyrope (Figure III-35), les sites octaédriques, de symétrie $\bar{3}$, sont occupés par Al^{3+} et sont isolés les uns des autres par les tétraèdres SiO_4 . On peut donc envisager l'incorporation du chrome par une substitution, compensée électrostatiquement, telle que :



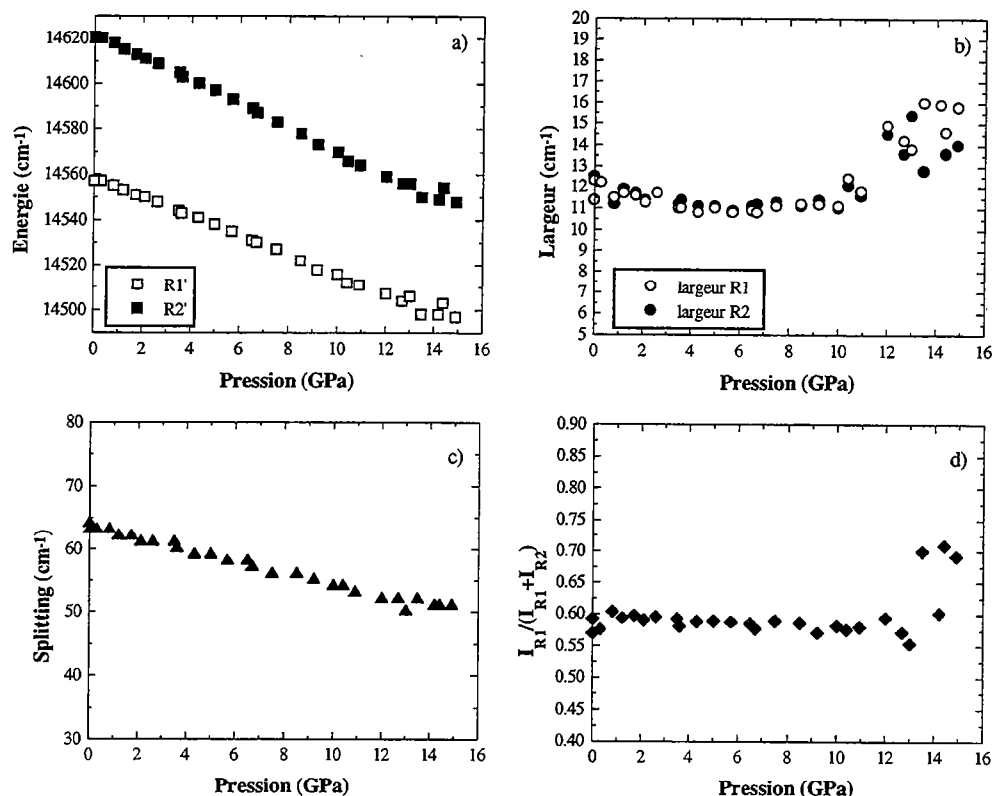


Figure III-34 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 du pyrope.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau ²E
- d) Rapport des intensités

Cette substitution n'a rien de surprenant et avait été envisagée sur la base de travaux d'absorption optique. Par contre, le splitting observé dans le pyrope est anormalement grand pour un site très peu déformé comme celui dans lequel il s'incorpore. En effet, les liaisons formant le site Al du pyrope sont toutes égales à 188.7 pm, et l'élongation quadratique du site de symétrie trigonal C_{3i}, qui quantifie la distorsion géométrique du site, est très proche de 1, c'est à dire que le site est très peu distordu. De plus, les expériences de luminescence conduites sur d'autres structure de type grenat indiquent des valeurs de splitting du niveau ²E beaucoup plus faibles, s'étendant de 10 à 35 cm⁻¹ (grenats synthétiques : YAG, YGG, GGG, GSGG...). Comme le splitting du niveau ²E dans le pyrope ne peut s'expliquer uniquement par une distorsion du site, nous suggérons que celui-ci soit accentué par la présence de Si⁴⁺ dans l'environnement local de Cr³⁺ en raison de la covalence très forte des liaisons Si-O.

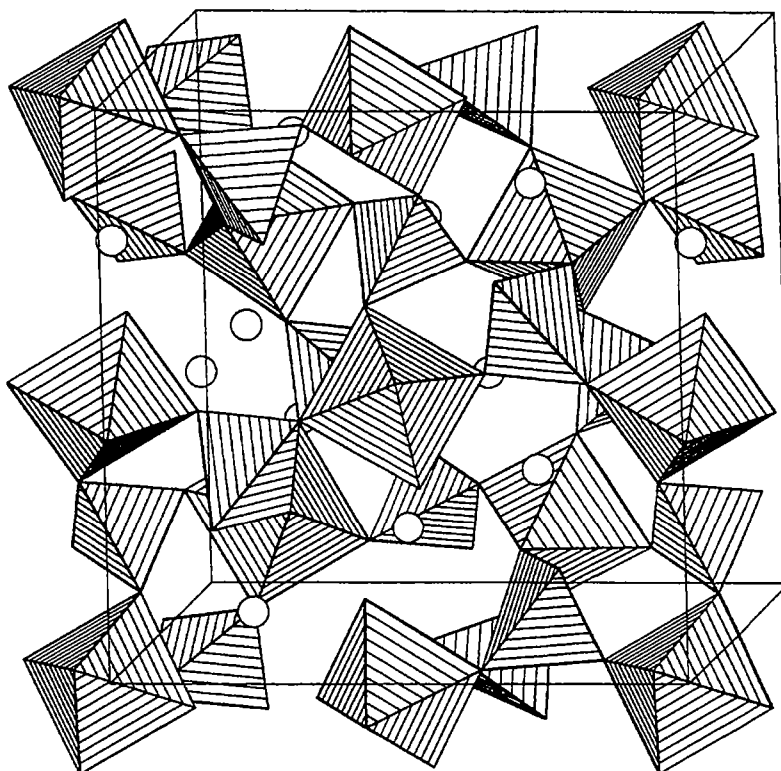


Figure III-35 : Structure du pyrope projetée selon l'axe a (d'après Smyth & Bish, 1988). Mg^{2+} occupe les sites dodécaédriques (cercles), Al^{3+} les sites octaédriques et Si^{4+} les tétraèdres.

III.2.2.2.- Majorite

Dans la majorite pure $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, le spectre de luminescence du Cr^{3+} est très différent de celui du pyrope (Figure III-36). En conditions ambiantes, on peut identifier au moins quatre transitions zéro-phonon possibles centrées à 14429, 14538, 14591 et 14662 cm^{-1} , qui se distinguent du niveau de sidebands. Cependant, cette attribution reste soumise à de nombreuses réserves. Afin de lever cette indétermination, nous avons enregistré le spectre de cette majorite, d'une part à différentes températures, et d'autre part, en faisant varier la longueur d'onde d'excitation du laser.

A basse température (77 K), on distingue nettement mieux les différentes raies (Figure III-36). En particulier, deux raies apparaissent très intenses 14456 et 14624 cm^{-1} . Celles-ci correspondent à deux raies identifiées à température ambiante (14429 et 14595 cm^{-1}) et qui se trouvent déplacées d'environ 30 cm^{-1} . Les deux autres raies centrées à 14565 et 14693 cm^{-1} ont une intensité à peu près cinq fois plus faible que les raies intenses. Ce comportement à basse température semble confirmer a priori, l'attribution précédente, à savoir la présence de deux

doublets. Dans ce cas, les deux raies les plus intenses à 77 K correspondraient à des raies R1, les raies de faible intensité étant les R2 associées.

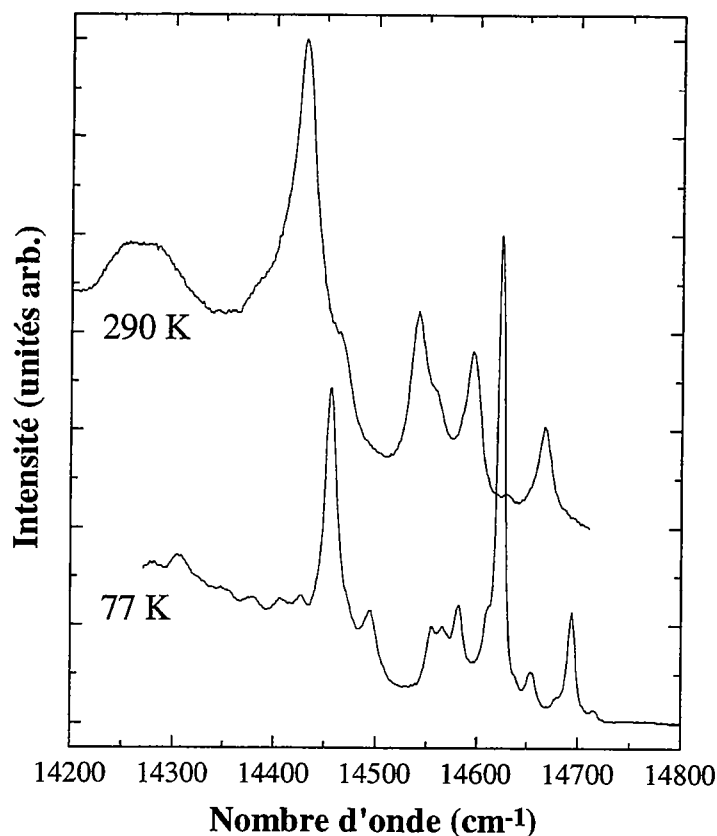


Figure III-36 : Luminescence de la majorite pure acquise à 77 K comparée au spectre à température ambiante.

Ne disposant pas de platine réfrigérante fonctionnant à la température de l'hélium, nous n'avons pas pu préciser ce comportement à très basse température. Néanmoins, l'acquisition de la luminescence avec différentes énergies d'excitation permet d'assigner définitivement ces raies.

L'évolution de la luminescence en fonction de l'énergie de l'excitatrice (Figure III-37), depuis 19435 cm^{-1} (514.53 nm) jusqu'à 22020 cm^{-1} (454.1 nm), se traduit uniquement par des changements d'intensité relative. En particulier, on remarque que les variations d'intensité des deux raies de plus faible énergie sont corrélées et font apparaître un minimum pour une excitation proche de 21500 cm^{-1} . De la même façon, l'intensité des raies de plus haute énergie, est minimale pour une excitation proche de 20000 cm^{-1} .

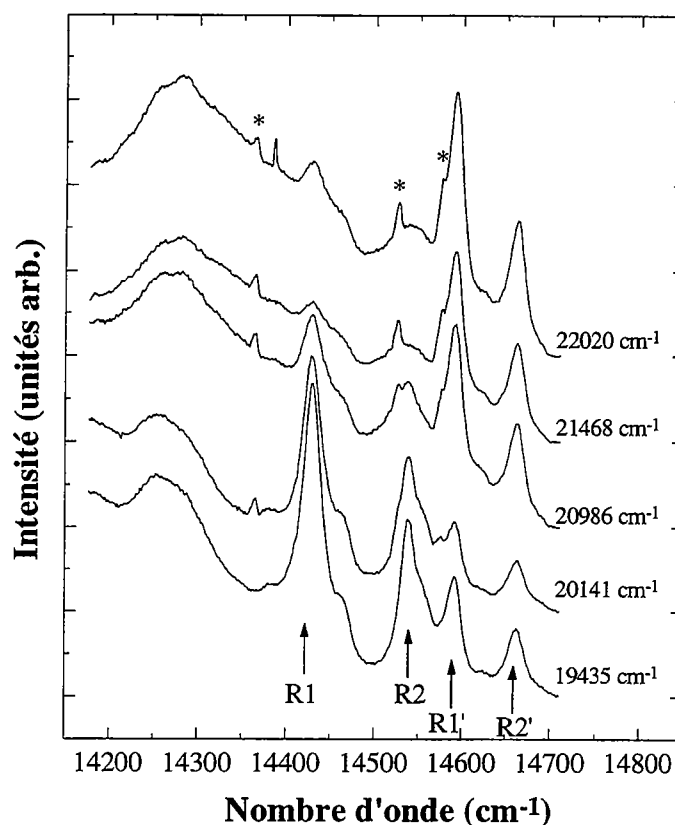


Figure III-37 : Evolution du spectre de luminescence dans la région des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ en fonction de l'énergie d'excitation.

* : raies de plasma du laser Ar^+

La première conséquence de ces expériences est la mise en évidence d'un couplage des raies deux à deux, confirmant la présence de deux niveaux 2E distincts et donc de deux sites d'accueil du chrome. Cela nous permet donc d'assigner sans ambiguïté les quatre raies principales du spectre de la majorite pure, comme cela est résumé dans le Tableau III-3.

| Energie (295 K) (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Rapport intensité | Assignation | Transition |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------|
| 14429 | 21 | 0.61 | R1 | ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ |
| 14539 | 21 | | R2 | |
| 14592 | 19 | 0.63 | R1' | ${}^2E' \rightarrow {}^4A_2'$ |
| 14662 | 18 | | R2' | |

Tableau III-3 : Paramètres des raies du spectre de luminescence et assignation en terme de transition zéro-phonon à partir des données de basse température et d'excitation variable.

D'autre part, en raisonnant sur les intensités relatives des deux doublets, il est possible d'assigner un peu plus précisément ce spectre. Nous venons de mettre en évidence la présence

de chrome dans deux sites octaédriques distincts, n'ayant pas les mêmes niveaux d'énergie. Ceci est valable en luminescence, comme en absorption. Nous savons (cf. diagramme Tanabe-Sugano et II.1.2.2) que le spectre d'absorption du Cr^{3+} en champ octaédrique se compose de deux bandes larges, représentant les transitions autorisées de spin $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ et $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$. Pour des sites de champ cristallin fort, les maxima de ces bandes d'absorption se situent respectivement entre $17000\text{--}19000\text{ cm}^{-1}$ et $24000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$, induisant un minimum dans le spectre d'absorption pour des énergies variant entre 19500 cm^{-1} et 22000 cm^{-1} . En première approximation, on peut considérer que le minimum du spectre d'absorption, et donc le minimum de l'émission $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ associée, est proportionnel à la valeur de Dq : plus le minimum d'émission se situe à une énergie élevée, plus forte est la valeur de Dq . En conséquence, le site associé au doublet $^2\text{E}'$ est caractérisé par un champ cristallin plus faible que le site associé au doublet ^2E , puisque son minimum d'absorption se situe à plus basse énergie (Figure III-38).

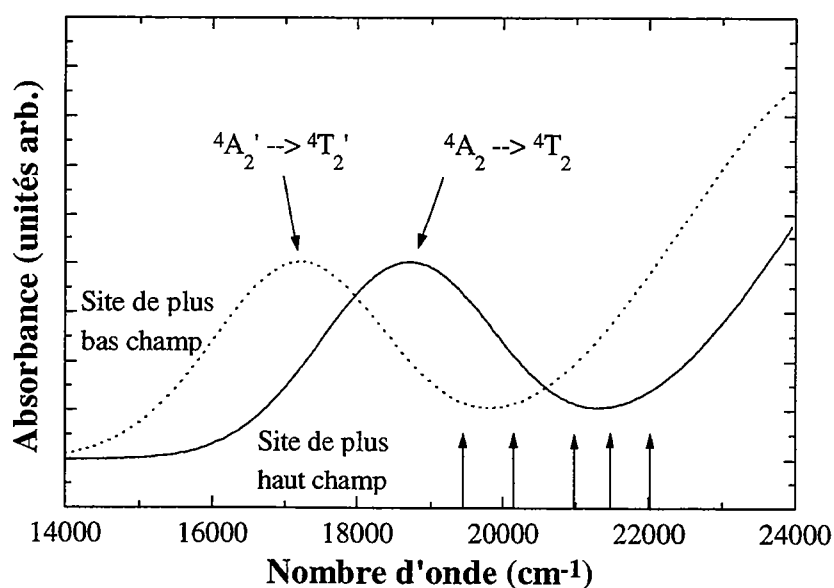


Figure III-38 : Représentation schématisée des bandes d'absorption des deux sites distincts de la majorite pure.

Le site de plus bas champ cristallin possède un minimum d'absorption à environ 20000 cm^{-1} . En conséquence, l'émission $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ associée sera aussi minimale.

Les flèches verticales représentent l'énergie des raies laser utilisées.

La luminescence du chrome dans cette majorite a été suivie à haute pression. Cette évolution se traduit d'une part, par le déplacement des raies vers les basses énergies, et d'autre part, par une diminution de l'intensité du doublet R1-R2 comparativement à R1'-R2' (Figure III-39).

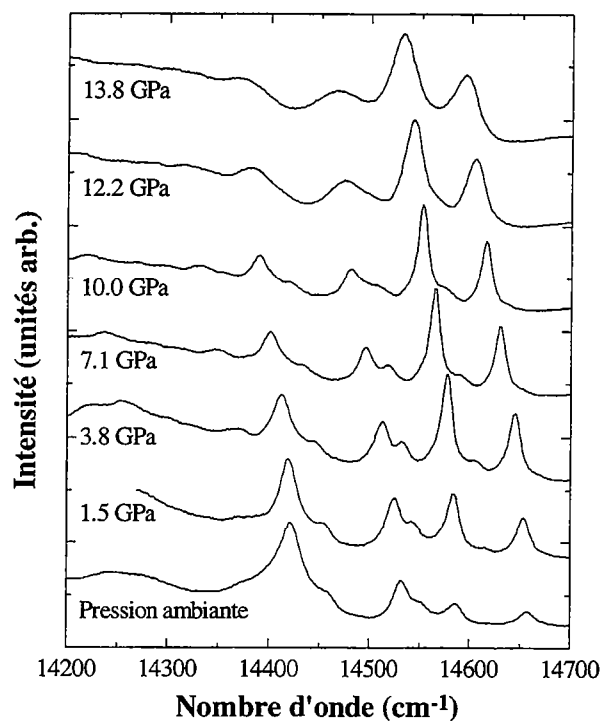


Figure III-39 : Spectres de luminescence de la majorite pure à différentes pressions.

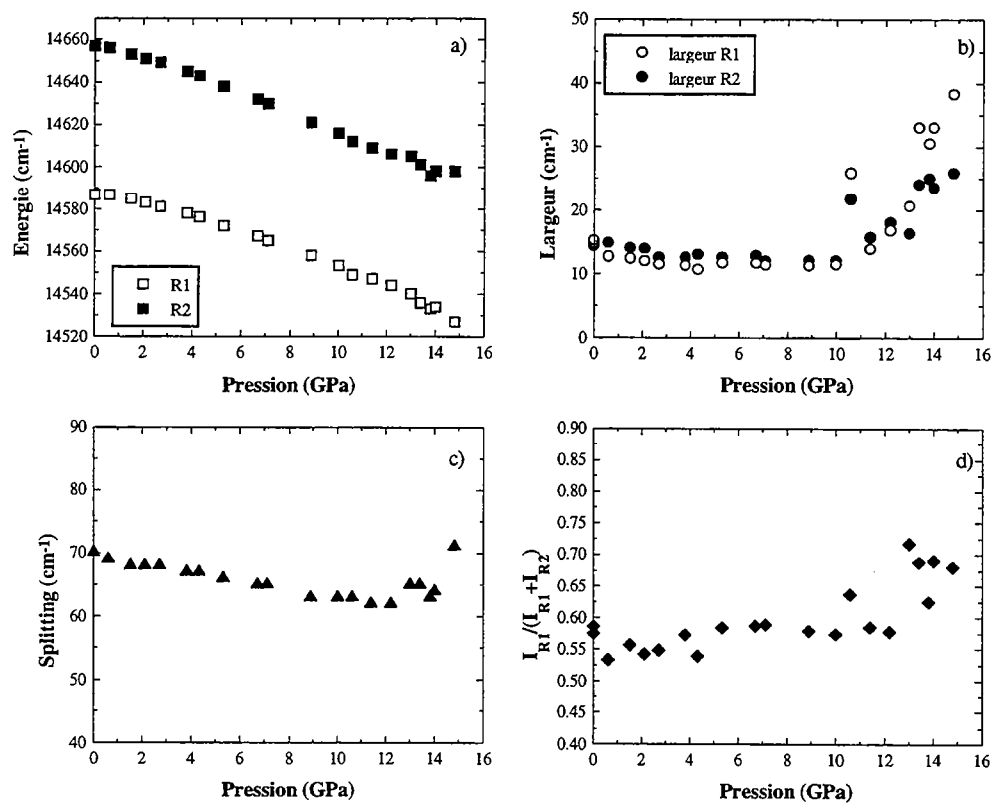


Figure III-40 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 dans la majorite pure.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau 2E
- d) Rapport des intensités

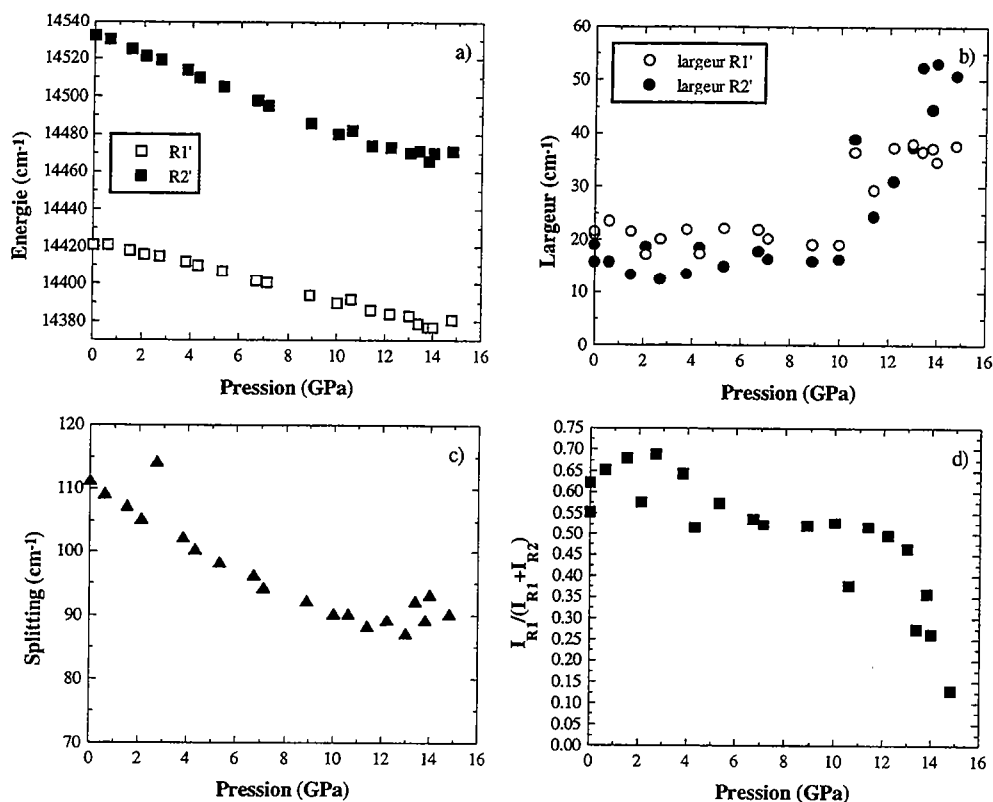


Figure III-41 : Evolution des paramètres des raies R1' et R2' dans la majorite pure.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau $^2E'$
- d) Rapport des intensités

Comme nous l'avons déjà remarqué, la diminution d'énergie des transitions 2E indique une augmentation de la covalence et donc une diminution des longueurs de liaisons. Les paramètres tirés de l'ajustement des spectres expérimentaux (Figure III-40 et Figure III-41) montrent que ces deux sites ont à peu près la même variation d'énergie moyenne (entre -3.9 et -4.2 cm⁻¹/GPa) avec la pression. Par contre, le splitting du niveau $^2E'$ décroît fortement, alors que celui de 2E diminue assez faiblement. Ce comportement suggère une décroissance de la distorsion beaucoup plus rapide pour le site le plus distordu à pression ambiante.

En ce qui concerne la variation d'intensité des deux doublets, il faut se référer à la représentation schématique de l'absorption des deux sites pour comprendre cette évolution (Figure III-38). En effet, lorsque la pression augmente, les bandes d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ et $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ se déplacent vers les hautes énergies, *i.e.* Dq augmente. Ceci revient en fait, schématiquement, à déplacer la raie d'excitation vers les basses énergies. On voit donc que lorsque la pression augmente, l'excitatrice sort progressivement de la bande d'absorption $^4T^2 \rightarrow$

4A_2 , et se retrouve au cœur de la transition $^4A_2' \rightarrow ^4T_2'$. Il s'ensuit une diminution de l'intensité du doublet R1'-R2' telle qu'elle est observée sur nos spectres. Par contre, étant donné qu'il n'existe pas de bandes d'absorption d'énergie inférieure à $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, on remarque qu'à plus haute pression, l'émission du doublet devrait disparaître totalement alors que le chrome y est toujours présent. A plus haute pression, il conviendrait donc d'étudier cet échantillon avec une raie d'excitation de plus haute énergie.

Enfin, comme dans le rubis ou le pyrope, la largeur des raies R augmente très rapidement au dessus de 10 GPa, mettant en évidence l'augmentation des contraintes non-hydrostatiques à l'intérieur de la cellule.

Nous venons donc de mettre en évidence que dans la majorite pure $MgSiO_3$, faiblement dopée, le chrome se repartit dans deux sites octaédriques distincts, tous deux en champ fort, mais dont les propriétés de luminescence s'individualisent parfaitement. Les résultats des différents travaux concernant la structure de $MgSiO_3$ majorite, montrent une répartition ordonnée de Mg et Si dans les sites octaédriques, respectivement Oc1 et Oc2, conduisant à une symétrie quadratique $I4_1/a$ (Kato & Kumazawa, 1985 ; Sawamoto, 1987 ; Angel et al., 1989 ; Phillips et al., 1992). Nous proposons que les deux sites d'accueil du chrome observés en luminescence correspondent aux sites octaédriques occupés, avant substitution, par Si et Mg. Etant donné que le site Oc2 est plus petit que le site Oc1, l'intensité du champ cristallin attendue pour Cr^{3+} substitué dans Oc2, doit être plus grande que celle de Cr^{3+} dans Oc1. Dans cette hypothèse, le doublet R1-R2 correspond à la présence de Cr^{3+} dans le site Oc2 par substitution de Si^{4+} , et le doublet R1'-R2' à la présence de chrome dans le site Oc1.

Nos résultats suggèrent donc que Cr^{3+} s'incorpore dans la majorite pure dans ces deux différents sites octaédriques, à la faveur d'une substitution couplée similaire à celle déduite de l'étude de l'ilménite $MgSiO_3$:



III.2.2.3.- Grenats majoritiques Mj_{20} , Mj_{30} , Mj_{72}

Les spectres obtenus sur les échantillons de composition intermédiaire entre le pyrope et la majorite se composent d'un doublet entre 14550 et 14650 cm^{-1} . Par ailleurs, la

structure vibrationnelle associée à ces raies est tout à fait similaire à celle du pyrope (Figure III-42). La diminution du pourcentage d'aluminium dans les grenats déficitaires Mj_{20} , Mj_{30} et Mj_{72} , se traduit, d'une part, par un faible déplacement des raies zéro-phonon vers les basses énergies et, d'autre part, par un élargissement notable de ces raies (Figure III-42).

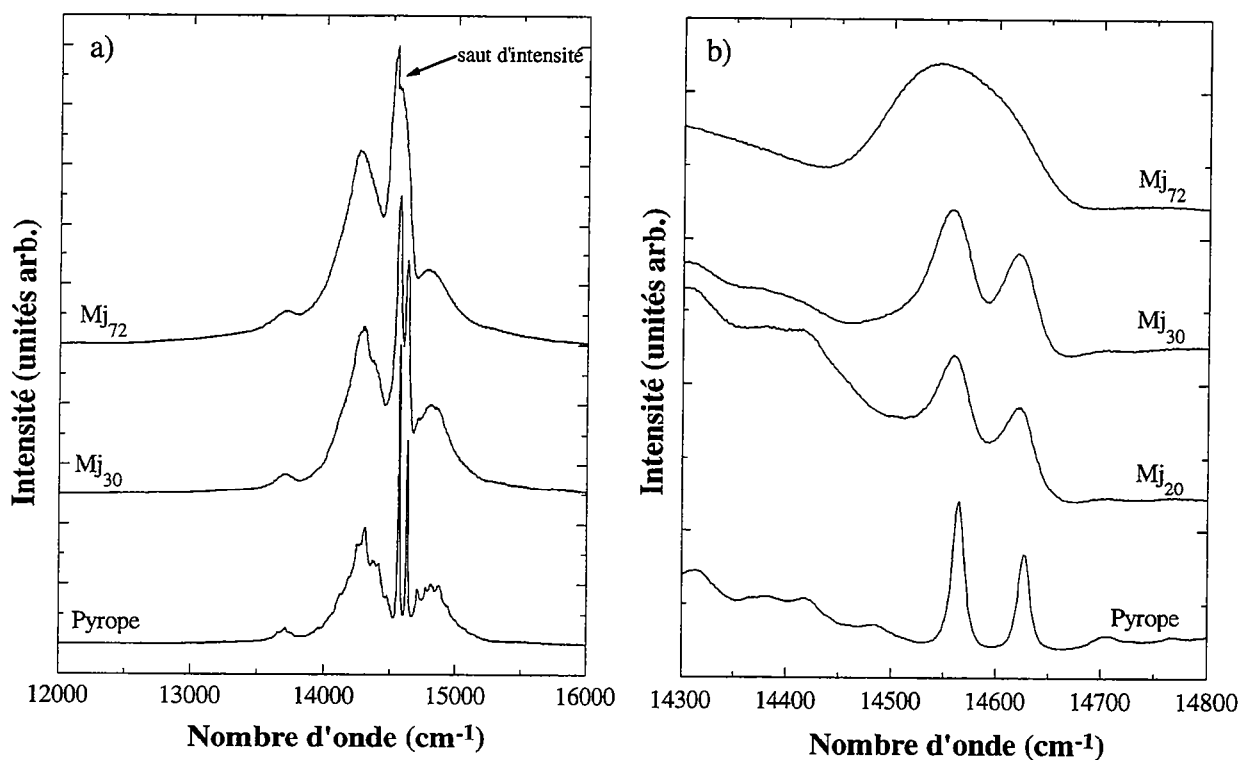


Figure III-42 : Luminescence des grenats de la série majoritique.

- a) domaine large permettant de comparée la structure vibronique
- b) domaine restreint des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

La présence de deux bandes peut cependant être soumise à vérification en ce qui concerne le terme le moins alumineux Mj_{72} , par l'enregistrement des spectres de luminescence à différentes températures (Figure III-43). On voit très nettement que la bande de plus haute énergie se comporte, en terme d'intensité, comme une raie R2, puisque son intensité décroît fortement lorsque la température diminue. On est donc bien en présence de deux raies R1 et R2, issues du splitting d'un niveau 2E , et dont la largeur est très importante.

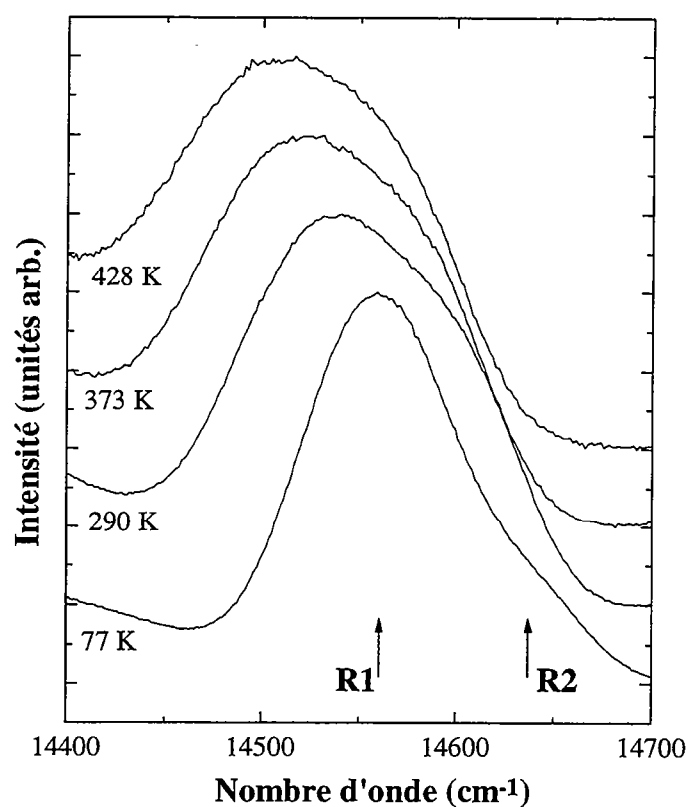


Figure III-43 : Evolution de la luminescence de l'échantillon Mj_{72} à différentes températures.

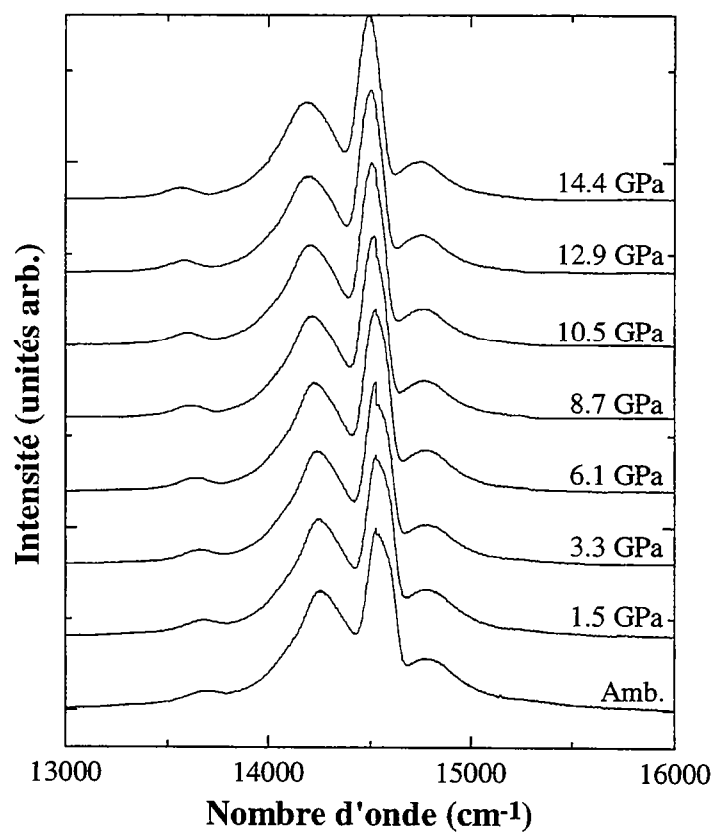


Figure III-44 : Spectres de luminescence du grenat Mj_{72} à différentes pressions.

La luminescence de l'échantillon à 72% de majorite a été suivie jusqu'à presque 15 GPa en cellule à enclumes de diamant (Figure III-44). La compression se traduit par une diminution de l'énergie des raies R1 et R2, cette variation étant un peu supérieure à celle observée dans le pyrope (Figure III-45). De plus, la diminution du splitting est comparable à celle observée pour le niveau 2E du pyrope. Ces informations de haute pression attestent donc de l'analogie existante entre le site d'accueil du chrome dans le pyrope et dans ce grenat déficitaire en aluminium.

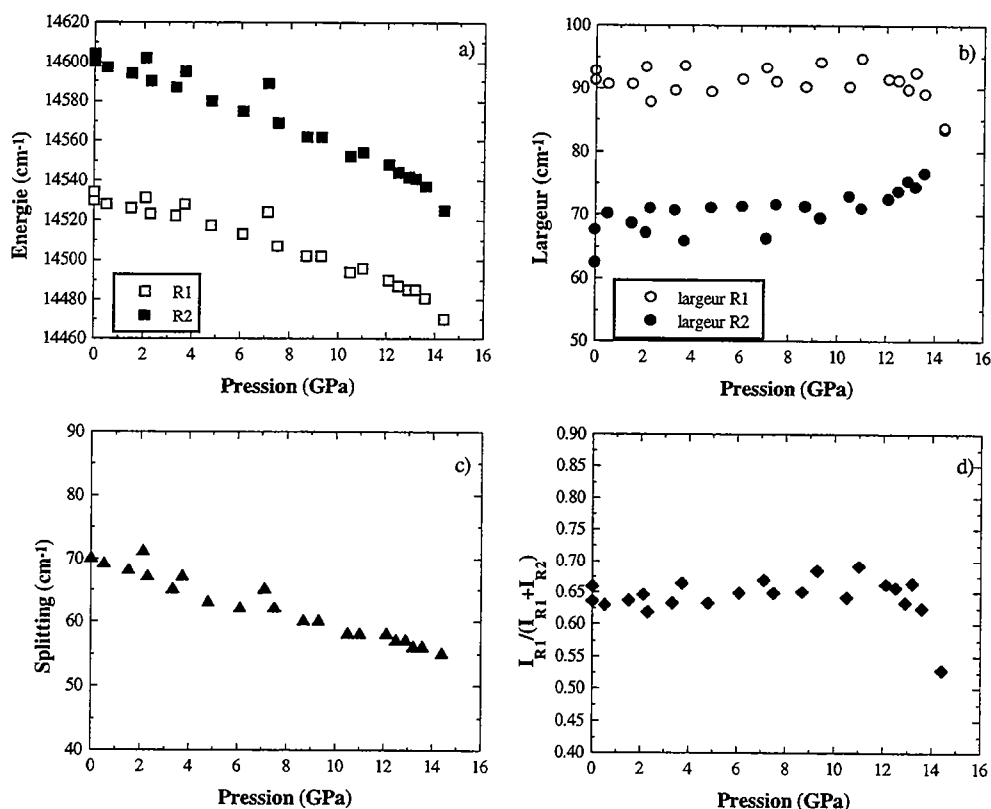


Figure III-45 : Evolution des paramètres des raies R1 et R2 de la majorite Mj₇₂.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau 2E
- d) Rapport des intensités

D'un point de vue cristallographique, l'aluminium est substitué de façon désordonnée par Mg²⁺ et Si⁴⁺ dans les sites octaédriques de ces grenats majoritaires (McMillan et al., 1989). De plus, les résultats de spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sur ^{27}Al indiquent que l'aluminium est présent uniquement dans les sites octaédriques dans les grenats de composition intermédiaire (McMillan et al., 1989). Or, les résultats de la luminescence, témoignent de l'incorporation de chrome dans un seul site octaédrique. De plus, l'analogie qui

existe entre les spectres de ces grenats et celui du pyrope laisse entendre que dans ces grenats, le chrome se substitue à l'aluminium de la même façon que dans le pôle alumineux.

Si l'on replace ces données en tenant compte des deux pôles purs précédemment décrits (Figure III-46), on met en évidence une évolution très claire de la position des raies et de leur largeur en fonction de la teneur en aluminium.

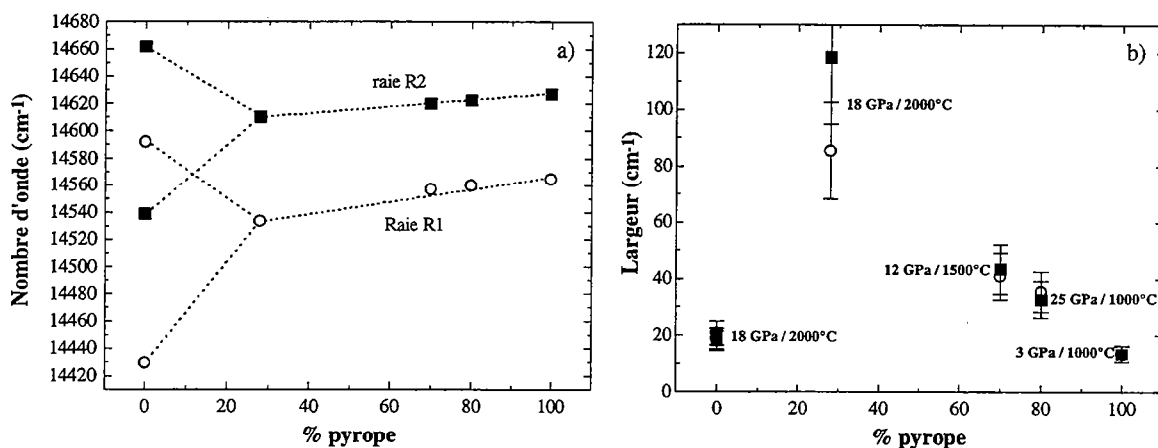


Figure III-46 : Evolution de la position des raies R1 et R2 (a) et de leur largeur (b) dans la série pyrope-majorite.

L'évolution de la luminescence du chrome dans la série pyrope-majorite se traduit donc essentiellement par l'augmentation de la largeur des raies d'émission, du pyrope jusqu'à Mj_{72} . Il est ici nécessaire de rappeler ce que représente la largeur des transitions zéro-phonon. Deux mécanismes participent à l'élargissement des raies zéro-phonon. Le premier type d'élargissement est dit élargissement homogène ou "lifetime broadening". Il dépend du temps de vie du niveau excité et donc fortement de la température. Cet élargissement produit une distribution de fréquence d'émission du type lorentzien. A celui-ci, se superpose un élargissement dit inhomogène, résultant de la présence de défauts et de contraintes autour de l'ion émetteur. En effet, la présence de ces défauts contribue à de faibles différences dans l'environnement de l'ion, et induit une distribution de sites autour d'un site moyen, d'où résulte une distribution gaussienne de fréquences d'émission (Henderson & Imbusch, 1989 ; Grinberg et al., 1995). En particulier, ce dernier mécanisme est invoqué pour expliquer les largeurs importantes des transitions du type ^2E dans les verres, dont la largeur à mi-hauteur est classiquement de l'ordre de 200 cm^{-1} .

L'étude par diffraction X de ces grenats pauvres en aluminium Mj_{20} , Mj_{30} et Mj_{72} , a montré (cf. § II.2.2.2) que ceux-ci ne présentent aucune distorsion quadratique de la maille, et

qu'ils appartiennent donc au groupe d'espace T_d des grenats cubiques. On ne peut donc faire correspondre l'augmentation de la largeur des transitions R1 et R2, à une distorsion de la maille cubique. Par ailleurs, il a été mis en évidence (McMillan et al., 1989), à partir de la largeur des raies Raman, que les grenats intermédiaires étaient caractérisés par un désordre cationique dans les sites octaédriques, *i.e.* les trois cations Mg^{2+} , Al^{3+} et Si^{4+} se distribuent de manière hétérogène dans les sites octaédriques. De ce fait, l'environnement local d'un même cation est très différent d'un site à l'autre.

Nous proposons donc d'attribuer l'augmentation de largeur des raies R1 et R2 dans les grenats faiblement alumineux, à l'augmentation du désordre local autour de Cr^{3+} , induit par la présence de Mg^{2+} , Al^{3+} et Si^{4+} dans les sites octaédriques voisins. En tenant compte du fait qu'il n'y a pas de désordre dans le pôle pur $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, nous observons une augmentation du désordre du pyrope jusqu'à Mj_{72} , alors que celui-ci apparaît de nouveau faible dans la majorite $Mg_4Si_4O_{12}$.

Un argument supplémentaire quant à l'association de la largeur des raies au désordre substitutionnel provient de l'analyse de l'évolution de ces largeurs en fonction de la température. Sur la Figure III-47, nous avons représenté la variation de la largeur moyenne des raies R1 et R2 dans le cas du pyrope et de la majorite Mj_{72} . On note, en effet, que la variation de la largeur des raies zéro-phonon est beaucoup plus importante dans le pyrope que dans le grenat majoritique. D'autre part, dans l'échantillon Mj_{72} , la largeur obtenue par extrapolation à très basse température reste assez élevée, de l'ordre de 70 cm^{-1} , c'est à dire plus de 10 fois supérieure à celle du pyrope. Nous avons signalé plus haut, que l'élargissement homogène est très dépendant de la température, contrairement à l'élargissement inhomogène résultant de l'environnement autour de l'ion actif. De plus, il est attendu, qu'à très basse température, l'élargissement homogène de ces raies est quasi nul. Ces constatations nous semblent apporter de forts arguments en faveur de l'attribution de l'élargissement des raies R1 et R2 au désordre local autour du chrome.

Enfin, notre interprétation faisant de l'élargissement important des raies R, un témoin du désordre substitutionnel dans l'environnement local de l'ion émissif, est confortée par les résultats récemment obtenus sur des phases synthétiques (Grinberg et al., 1995 ; Macfarlane et al., 1996 ; Yamaga et al., 1996).

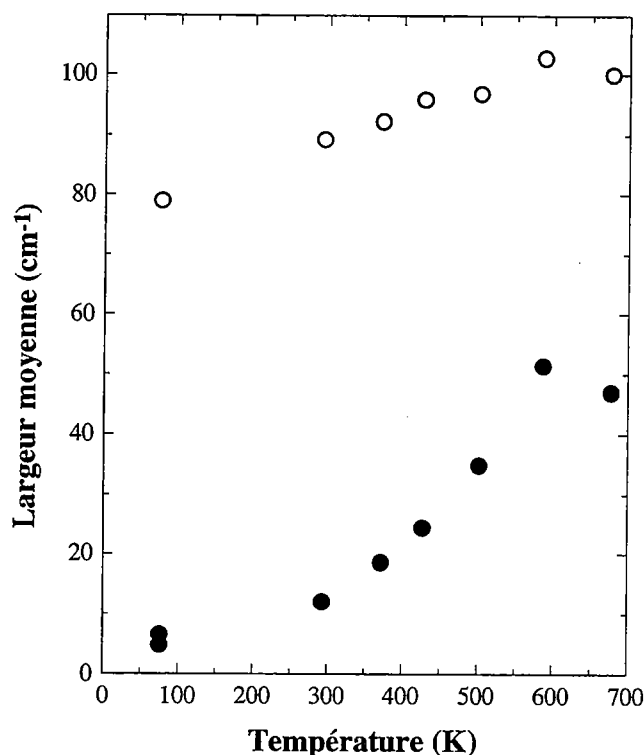


Figure III-47 : Evolution de la largeur moyenne des raies R1 et R2 avec la température dans le cas du pyrope et de la majorite Mj_{72} .

L'étude de la luminescence du chrome trivalent dans la série des grenats majoritiques montre donc que cette méthode apporte des informations d'importance quant à la distribution de l'élément trace dans la structure, et par la même sur les mécanismes de substitution mis en jeu lors de cette substitution. De plus, une étude précise de la largeur des raies (mesure de l'élargissement homogène et inhomogène par FLN) dans ce type d'échantillon pourrait permettre de quantifier le désordre structural autour de l'ion dopant.

III.2.3.- Pérovskites

La luminescence des pérovskites que nous avons synthétisées est présentée sur la Figure III-48, à température ambiante et à 77 K. Dans la pérovskite $MgSiO_3$, deux raies fines centrées à 14008 et 14083 cm^{-1} et de même intensité dominent le spectre. On reconnaît ici très bien deux raies zéro-phonon R1 et R2, d'autant que le comportement de ces raies à basse température est caractéristique d'un tel doublet, *i.e.* diminution de l'intensité de la raie R2. Dans la pérovskite contenant un peu d'aluminium, deux raies plus larges apparaissent aux mêmes énergies (14009 et 14073 cm^{-1}). Le spectre acquis à la température de l'azote liquide

montre exactement le même comportement que dans la pérovskite MgSiO_3 , c'est à dire une plus faible intensité de la raie R2. On montre donc qu'il n'y a pas de différence dans les niveaux d'énergie du chrome dans ces deux échantillons, en d'autres termes, que le site d'accueil est le même dans les deux structures.

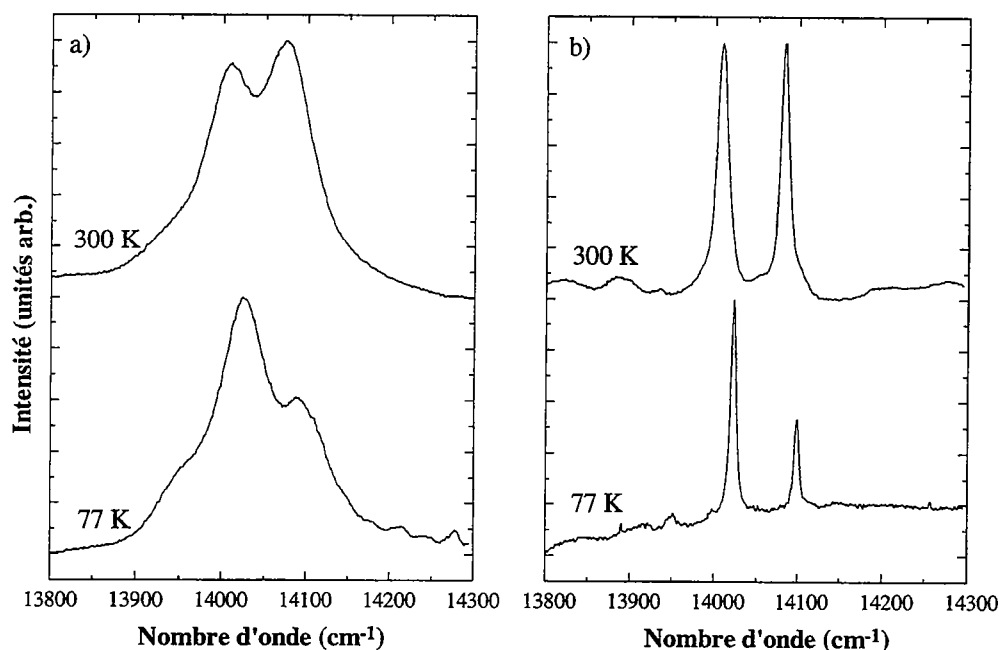


Figure III-48 : Luminescence des échantillons de pérovskites à température ambiante et basse température.

- a) pérovskite alumineuse
- b) pérovskite MgSiO_3

A haute pression, le comportement de ces doublets est conforme à celui que l'on attend d'une transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ (Figure III-49, Figure III-50 et Figure III-51), c'est à dire une diminution de l'énergie des raies. Les variations d'énergie des raies R1 dans ces pérovskites sont similaires (dE/dP égal à $-7.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour MgSiO_3 et $-8.04 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour l'échantillon contenant un peu d'Al). Par contre, l'évolution du splitting est assez différente d'un échantillon à l'autre. L'écart entre R1 et R2 dans la pérovskite non alumineuse augmente très fortement avec la pression, et semble indiquer un accroissement de la distorsion du site d'accueil. Par contre, dans la pérovskite alumineuse, le splitting n'évolue pas à haute pression.

Nos résultats de haute pression témoignent comme à pression ambiante, de la similitude entre les sites d'accueil du chrome dans ces deux échantillons, mis à part une évolution de la distorsion plus importante dans le cas de la pérovskite MgSiO_3 . Nous allons maintenant examiner les possibilités d'incorporation de cet ion dans la structure pérovskite.

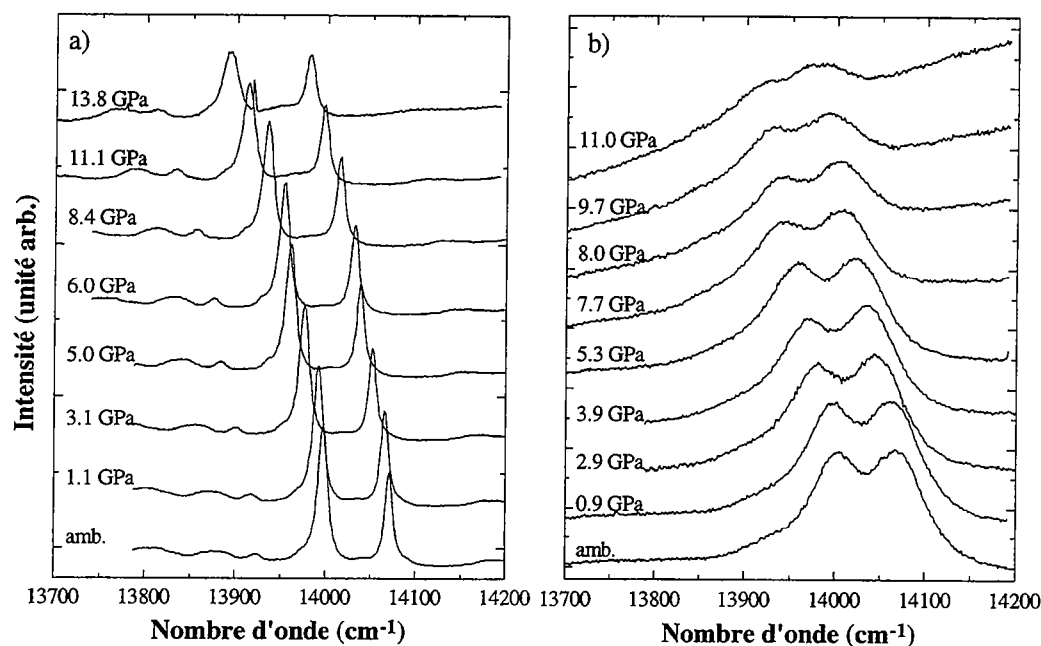


Figure III-49 : Spectres de luminescence de la pérovskite MgSiO₃ (a) et de la pérovskite alumineuse (b) à différentes pressions.

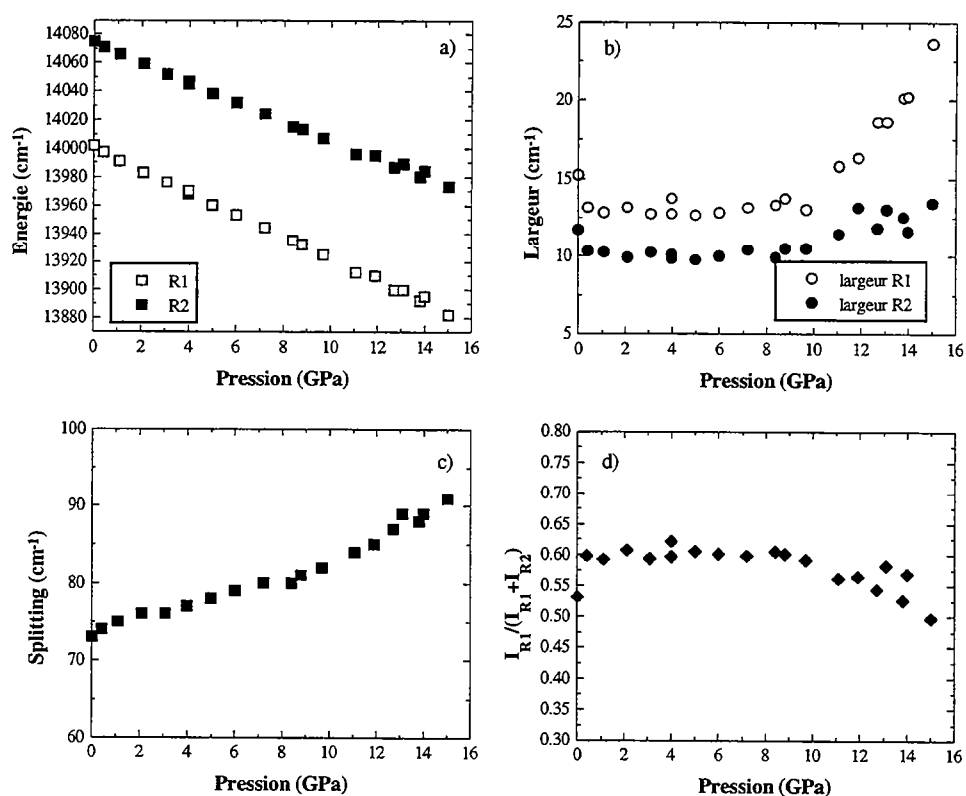


Figure III-50 : Evolution en fonction de la pression des paramètres du doublet R1-R2 de la pérovskite MgSiO₃ après ajustement des spectres expérimentaux.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau ²E
- d) Rapport des intensités

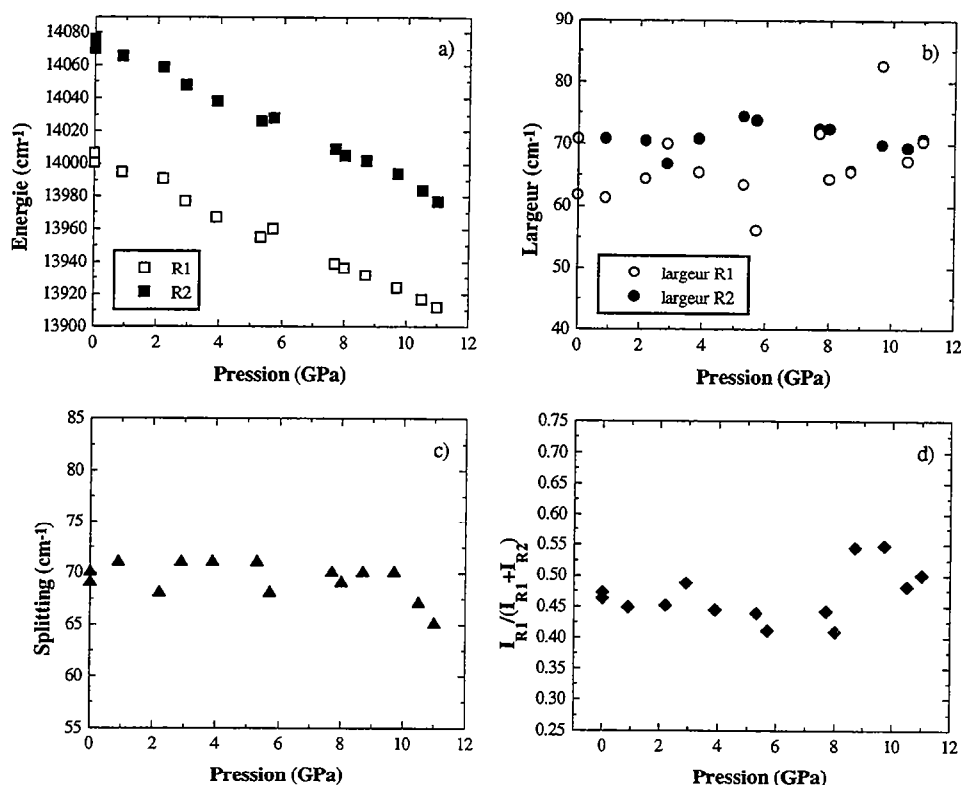


Figure III-51 : Evolution avec la pression des paramètres du doublets R1-R2 dans la pérovskite alumineuse.

- a) Energie des raies
- b) Largeur des raies
- c) Splitting du niveau ²E
- d) Rapport des intensités

La structure pérovskite MgSiO_3 est constituée d'un arrangement d'octaèdres SiO_6 reliés par les sommets, entre lesquels vient se placer le magnésium en coordinence 8. Contrairement à la structure pérovskite idéale qui est de symétrie cubique, la pérovskite MgSiO_3 est orthorhombique en raison de l'inclinaison des octaèdres SiO_6 les uns par rapport aux autres. Le seul site octaédrique existant est donc occupé par du silicium à coordinence 6.

Le doublet R1-R2 observé en luminescence dans les deux pérovskites apparaît à une énergie similaire à ceux observés dans l'ilménite MgSiO_3 où seuls les sites octaédriques sont occupés par le Cr^{3+} . Il semble donc raisonnable d'attribuer le doublet observé dans la pérovskite à du Cr^{3+} remplaçant le Si^{4+} (ou Al^{3+} dans la pérovskite alumineuse) en site octaédrique. Il faut noter que dans ces deux composés (pérovskite et ilménite), les doublets ²E apparaissent dans une gamme d'énergie plus faible (14000-14200 cm⁻¹) que dans aucun des autres oxydes étudiés (14400-14700 cm⁻¹), ce qui indique une faible valeur des paramètres de

Racah B et C et une forte covalence des liaisons Cr-O. Cette particularité est sans doute liée à la présence de Si^{4+} en coordinence 6 dans les sites adjacents aux sites du Cr^{3+} dans ces deux structures.

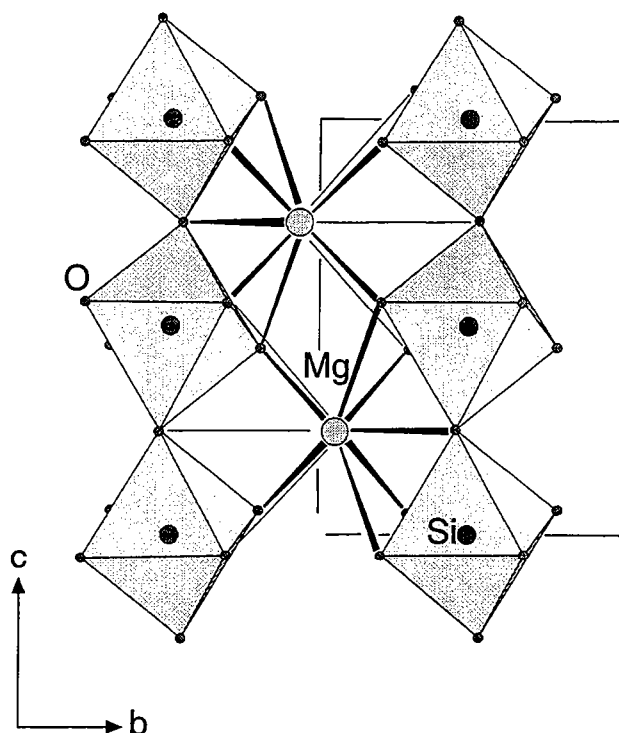
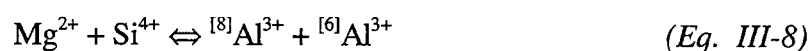


Figure III-52 : Structure de la pérovskite MgSiO_3 (d'après Kudoh et al., 1987).

Pour ce qui est de la pérovskite alumineuse, la substitution du Cr^{3+} en site octaédrique ne pose pas de problème particulier. En effet, l'incorporation d' Al^{3+} se fait par une substitution couplée :



et le Cr^{3+} peut donc se substituer directement à l'aluminium octaédrique. Pour le pôle pur MgSiO_3 , la substitution de Si^{4+} par Cr^{3+} ne peut être accompagnée par la substitution couplée de Mg^{2+} par Al^{3+} , et elle implique donc un déficit de charge qui doit être compensé.

Une possibilité serait la substitution couplée de Cr^{3+} pour Mg^{2+} en site de coordinence 8-12, mais cette hypothèse n'est pas étayée par nos observations : en effet, nous n'observons pas de signal de luminescence correspondant à un tel site dans le domaine spectral (10000-18000 cm^{-1}) et la gamme de pression (0-14 GPa) couverts. Enfin, on peut noter que dans un tel site, le Cr^{3+} ne serait que très faiblement stabilisé par le champ cristallin.

Une autre possibilité de compensation est la création d'une lacune d'oxygène ou la présence de Mg^{2+} interstitiel. Ces hypothèses ne peuvent être testées en l'état actuel des choses, mais on peut retenir que les caractéristiques spectroscopiques du doublet ^2E (énergie, splitting) dans la pérovskite MgSiO_3 étant proche de celle du doublet de la pérovskite alumineuse où la compensation de charge ne pose pas de problème, la compensation de charge dans MgSiO_3 s'effectue sans distorsion notable du site octaédrique occupé par le Cr^{3+} .

La seule différence notable entre la luminescence du Cr^{3+} dans les deux pérovskites reste donc l'élargissement très important des raies R1-R2 dans l'échantillon alumineux. Cet élargissement est similaire à celui observé dans les grenats intermédiaires de la série pyrope-majorite (contribution inhomogène observée même à basse température) et est attribué à l'existence de désordre Mg-Al et Al-Si sur les sites dodécaédriques et octaédriques de la structure.

Enfin, l'épaule observé du côté basse énergie du doublet R1-R2 dans la pérovskite alumineuse à 77 K pourrait être assigné à des raies N (cluster Cr-Cr) tant donnée la plus forte teneur en Cr^{3+} de cet échantillon, cette hypothèse devant être vérifiée par des expériences de luminescence en temps résolu.

L'autre différence majeure entre nos deux échantillons de pérovskite est l'évolution du splitting des raies R1-R2 à haute pression. Dans MgSiO_3 pérovskite, les expériences de diffraction des rayons X sur monocristaux à haute pression (Kudoh et al., 1987 ; Ross & Hazen, 1990) montrent que la distorsion orthorhombique augmente avec la pression. L'augmentation du splitting du doublet ^2E dans cette pérovskite peut donc être reliée à l'augmentation de cette distorsion structurale. De la même manière, la distorsion orthorhombique augmente à basse température (Ross & Hazen, 1989), ainsi que le splitting du doublet R1-R2 (Figure III-53).

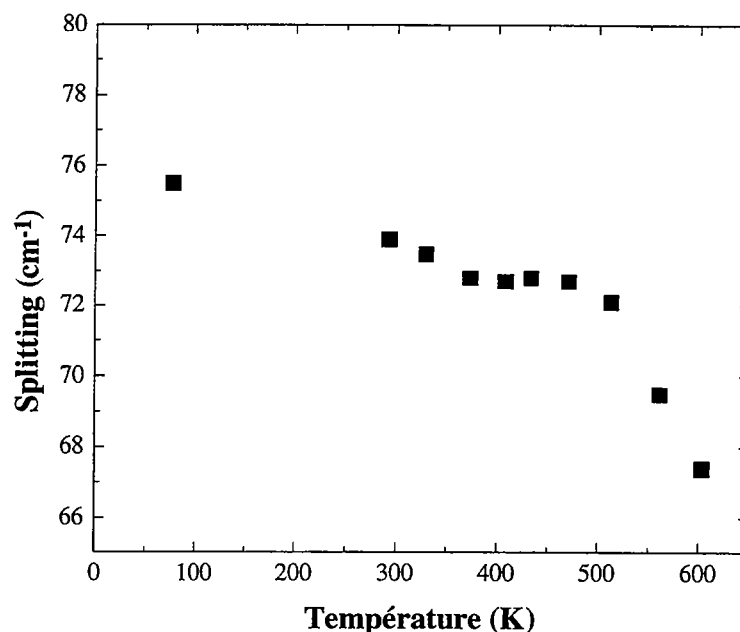


Figure III-53 : Evolution du splitting des raies R1-R2 dans la pérovskite MgSiO_3 en fonction de la température.

On note que le splitting de ce niveau ^2E augmente à basse température, c'est à dire que la distorsion des sites d'accueil augmente. Au dessus de 500 K, la décroissance importante du splitting est sans doute provoquée par l'amorphisation de l'échantillon.

Le splitting moins important du doublet ^2E dans la pérovskite alumineuse et sa constance à haute pression indiquerait donc une influence notable de l'incorporation d'aluminium sur la distorsion des pérovskites silicatées et son évolution en fonction des paramètres pression et température. Comme ces évolutions gouvernent la possibilité de transitions de la phase pérovskite orthorhombique trempée à pression et température ambiante vers des polymorphes de plus haute symétrie dans les conditions de pression et température du manteau inférieur, l'information fournie ici par la spectroscopie de luminescence revêt une importance majeure pour l'interprétation des données sismologiques. En effet, les transitions structurales des pérovskites s'accompagnent de variations importantes des propriétés élastiques et thermodynamiques sur de grandes gammes de températures (Guyot et al., 1993). L'utilisation du Cr^{3+} ou d'autres éléments fluorescents comme l' Eu^{3+} comme sonde locale de la symétrie des structures pérovskite à haute pression - haute température et en fonction de la composition apparaît donc comme une voie de recherche fructueuse car cette spectroscopie est plus aisée à mettre en œuvre que des expériences de diffraction des rayons X par exemple.

III.3. - Verres

D'un point de vue géologique, les verres peuvent paraître d'un intérêt restreint, ceci tenant au fait que les verres naturels sont assez anecdotiques (obsidienne, tektite). Cependant, de nombreux arguments contrebalancent ce point de vue. En premier lieu, il faut rappeler que les verres sont des liquides surfondus figés, et qu'à ce titre, ils peuvent être considérés comme des analogues structuraux des liquides d'un grand intérêt. Ainsi, on peut considérer que la structure d'un verre représente la structure moyenne d'un liquide à un instant t . De ce fait, la compréhension des propriétés cristallochimiques qui contrôlent l'incorporation et la stabilité des éléments traces dans la structure aperiodique d'un verre doit permettre de mieux cerner leur distribution entre liquides et solides lors des différents processus de fusion-cristallisation qui ont lieu à l'intérieur de la Terre. De plus, d'un point de vue plus appliqué, les verres bénéficient d'un intérêt croissant dans le domaine du traitement et de la stabilisation des déchets industriels et nucléaires. En effet, étant donné la capacité des verres à piéger des éléments lourds, du type éléments de transition, lanthanides et actinides, de nombreuses études sont actuellement menées dans le but d'améliorer non seulement la stabilité chimique et physique de la matrice, mais aussi, l'incorporation et la stabilité de ces éléments nocifs.

Dans ce cadre, nous avons testé les possibilités de la spectroscopie de luminescence à contribuer à l'étude de la cristallochimie des éléments traces dans les matrices vitreuses, à partir d'un cas particulier, celui du chrome (qui, soit dit en passant, est un des éléments les plus polluants au même titre que Pb, As ou Hg).

Par opposition à la structure cristalline des minéraux, la structure, dite amorphe, d'un verre, se caractérise par une absence d'ordre à longue distance. Il existe cependant un ordre à courte distance, représenté par la présence de polyèdres de coordination. On distingue classiquement deux types de cations prenant place au centre de ces polyèdres formés d'anions (nous parlerons ici uniquement d'oxygène) dans les verres silicatés. Tout d'abord, les cations formateurs de réseau, de coordinence faible (3 ou 4), contribuent à créer un réseau plus ou moins continu de liaisons fortes. Ces éléments, généralement de valence +3, +4 ou 5+, tel que Si^{4+} , Ge^{4+} , Al^{3+} ou encore B^{3+} , ont des liaisons métal-oxygène très covalentes et donc directionnelles. De ce fait, dans le cas des verres silicatés, les anions qui lient les tétraèdres SiO_4 entre eux, appelés oxygènes pontants ne portent pas de charge effective, étant polarisés

par leur liaisons covalentes. Le réseau polymérisé ainsi formé est en partie modifié par la présence de cations modificateurs de réseau qui, en raison de leurs liaisons plus fortement ioniques, mobilisent les oxygènes en s'intercalant entre les tétraèdres. Les alcalins (Na^+ , K^+) et alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}) sont les principaux éléments modificateurs.

Lors de l'incorporation d'éléments de transitions dans un verre, ceux-ci vont avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau suivant leur taille, leur charge et la composition globale du verre. Ils vont ainsi avoir une influence variable sur les propriétés physiques du verre ou du liquide, et leur stabilisation à long terme dans les matrices vitreuses dépendra de leur rôle structural (modificateur vs formateur). Contrairement aux phases cristallisées, dans lesquelles l'environnement de tous les ions dopants est à peu près identique, dans les matériaux amorphes, les sites d'accueil diffèrent largement par leur environnement local. Ceci conduit à une distribution de sites d'accueil (distribution de taille, d'environnement, de distorsion, ...), et donc à une distribution des valeurs des paramètres du champ cristallin. De ce fait, les transitions observées dans les verres donnent lieu à des bandes généralement beaucoup plus larges que dans les minéraux, reflétant ainsi l'élargissement inhomogène résultant de la distribution des énergies de transitions.

III.3.1.- Assignment et effet de la composition

Nous avons étudié la luminescence du chrome dans différents verres silicatés et alumino-silicatés simples. Les compositions chimiques de ces verres, présentées au paragraphe § II.1.2.1, définissent trois séries : une série silicatée sodique, une série silicatée sodo-calcique et une série alumino-silicatée magnésienne. Nous allons présenter au cours de ce chapitre, l'évolution des propriétés émissives le long de ces séries, dans le but de suivre l'influence de la composition sur la luminescence du chrome.

III.3.1.1. - Série sodique $N_{14}S_{80}$ - $N_{40}S_{60}$

Sur la Figure III-54 sont présentés les spectres de luminescence de ces quatre verres à la température de l'azote liquide (77 K). Ceux-ci se composent d'une bande large (largeur à mi-hauteur : $\text{FWHM} = 2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$) située entre 11300 et 11400 cm^{-1} , provenant d'une transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (Tableau III-4). On note, d'autre part, la présence, à cette température,

d'une bande de très faible intensité entre 14600 et 14700 cm^{-1} , due à une transition du type $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$. Comme l'ont montré précédemment différents auteurs (Yamaga et al., 1991 ; Rasheed et al., 1991a ; Rasheed et al., 1991b ; Henderson et al., 1992), la coexistence de ces deux transitions dans le spectre de luminescence des verres est une conséquence visible de la distribution de sites d'accueil du chrome. En effet, à chacun de ces sites est associée une valeur de Dq/B dépendante de son environnement local. Il en résulte une distribution de valeur de Dq/B , qui dans le cas des verres étudiés recouvre à la fois le domaine du champ fort et celui du champ faible. Néanmoins, dans le cas de ces verres sodiques, la contribution de la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ est très faible comparée à celle de la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$, soulignant ainsi la faible proportion de sites de champ fort. Cette remarque est confirmée par les spectres de luminescence à température ambiante, sur lesquels la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ est quasiment absente.

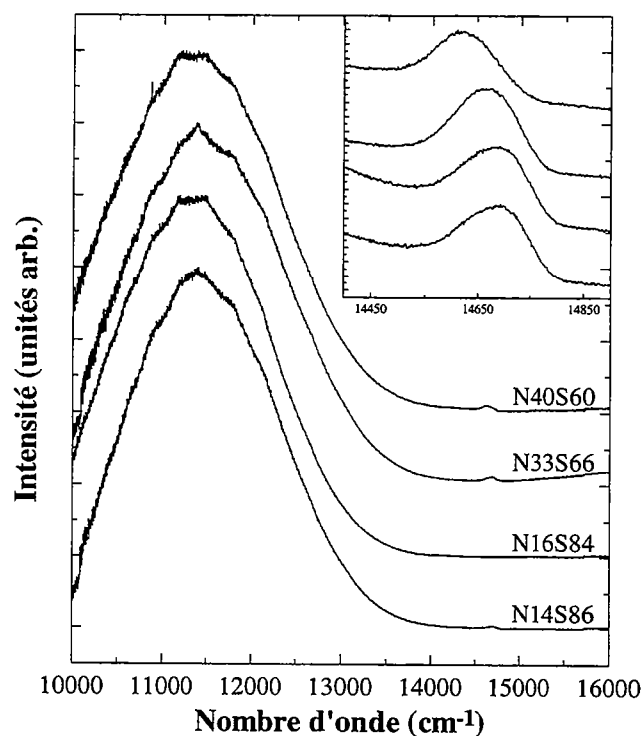


Figure III-54 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série silicatée sodique à 77 K.

Nous avons ajusté les spectres expérimentaux à l'aide de deux fonctions asymétriques : une fonction Beta pour la bande large et une fonction Pearson IV pour la bande étroite. L'utilisation d'une fonction asymétrique pour l'ajustement de la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ est commandée par des arguments expérimentaux de mesure du temps de vie de la luminescence

dans les verres en fonction de la température (Henderson et al., 1992). Ces résultats montrent que la durée de vie de la luminescence, mélange des durées de vie des niveaux 2E et 4T_2 (la durée de vie du niveau 4T_2 est dominante) diminue fortement lorsque la température augmente. A basse température, la durée de vie est un peu supérieure à 80 μ s, valeur attendue pour un niveau 4T_2 pur, indiquant une contribution faible du niveau 2E (durée de vie proche de 10 ms). A température ambiante, la durée de vie est largement inférieure à 80 μ s. Henderson et al., 1992 suggèrent que cette diminution importante de la durée de vie témoigne de l'augmentation des transitions non-radiatives impliquant les sites de faible champ cristallin. La forme de la bande d'émission s'en trouve alors modifiée, pour une température donnée, certains sites de faible champ ne participant pas à l'émission.

D'autre part, la bande de luminescence attribuée aux transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$ doit, elle aussi, être asymétrique pour tenir compte d'une part de la distribution de sites, et d'autre part du splitting des raies R1 et R2 de chaque site.

| Verre | Maximum d'énergie $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Maximum d'énergie $^2E \rightarrow ^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Rapport d'intensité $I(^2E)/I(^4T_2)$ |
|---------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| N86 S14 | 11401 | 2004 | 14691 | 135 | 0.0061 |
| N84S16 | 11320 | 2050 | 14689 | 146 | 0.0102 |
| N33S66 | 11431 | 2122 | 14673 | 138 | 0.0119 |
| N40S60 | 11358 | 2155 | 14630 | 138 | 0.0128 |

Tableau III-4 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres sodiques à 77K.

Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le Tableau III-4, pour les échantillons de la série sodique. On note ici qu'il ne semble pas y avoir de variation dans la position de la bande $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. Par contre, l'énergie du maximum de la transition due à $^2E \rightarrow ^4A_2$ montre une diminution significative quand la teneur en sodium augmente. Par ailleurs, le rapport d'intensité entre la bande de champ faible et celle de champ fort augmente avec la teneur en sodium.

Nous avons vu précédemment que lorsque la valeur de Dq/B augmente (par exemple avec la pression), cela se traduit au niveau de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ par une diminution d'énergie. Donc, plus le nombre de site émettant en champ fort est élevé, plus le maximum de

la transition se déplace vers les basses énergies. De plus, le rapport d'intensité entre les transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ est un bon critère pour évaluer la participation des sites en champ fort : plus le rapport est fort, plus la contribution des sites de champ fort est importante. D'après ceci, nos résultats suggèrent que dans cette série sodique, le nombre de sites de champ fort occupés par Cr^{3+} est minimal pour les compositions les plus riches en silice.

III.3.1.2. - Série sodo-calcique $N_{40}S_{60}$ - $C_{40}S_{60}$

Dans cette série, la luminescence est aussi marquée par la superposition d'une bande large de champ faible et d'une bande étroite dans le domaine des transitions de champ fort (Figure III-55). De la même façon que dans la série précédente, la position de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ est corrélée avec le rapport des intensités (Tableau III-5). On met ainsi en évidence une augmentation de la population des sites de champ fort du terme sodique au terme calcique. Etant donné que ces trois échantillons ont la même teneur en silice, l'effet de polymérisation ne joue ici aucun rôle, et la distribution de site semble donc uniquement contrôlée par le type de cation modificateur : plus la teneur en Ca est importante, plus il y a de sites d'accueil du chrome en champ fort.

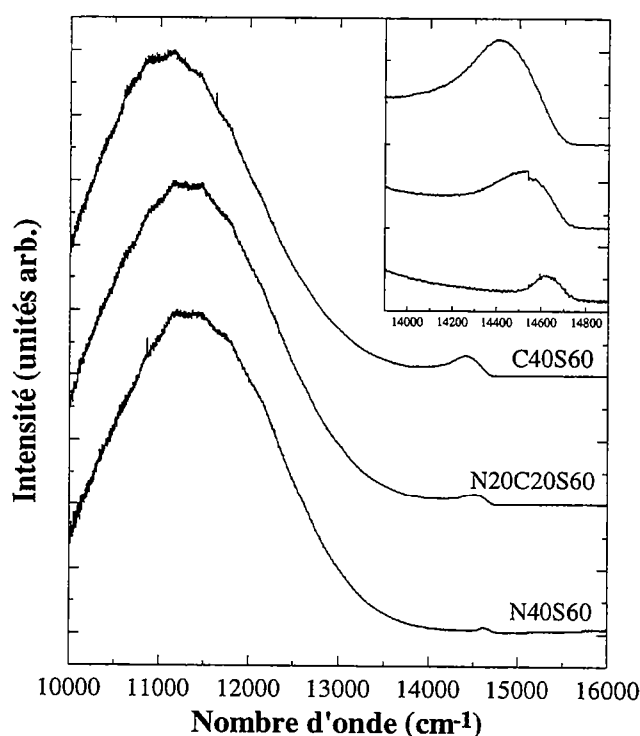


Figure III-55 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série sodo-calcique à 77 K.

| Verre | Maximum d'énergie ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Maximum d'énergie ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Rapport d'intensité $I({}^2E)/I({}^4T_2)$ |
|-----------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| N40S60 | 11358 | 2155 | 14630 | 138 | 0.0128 |
| N20C20S60 | 11270 | 2142 | 14523 | 319 | 0.0314 |
| C40S60 | 11079 | 2051 | 14423 | 366 | 0.0532 |

Tableau III-5 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres sodo-calciques à 77K.

En comparant les résultats de cette série avec ceux obtenus sur la série sodique, on note que les rapports d'intensités sont beaucoup plus sensibles à un changement de cation Na \rightarrow Ca qu'à une évolution de la teneur en silice.

III.3.1.3. - Série alumino-silicatée magnésienne $M_{50}S_{50} - M_{43}Al_{14}S_{43}$

Cette série est caractérisée par l'émission de champ fort la plus intense de tous les verres étudiés, le nombre de sites se désexcitant suivant ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ étant maximum pour la composition à 14% d'alumine (Figure III-56). On peut noter d'autre part que la position du maximum de la bande large est comparable à celle des verres sodiques ou sodo-calciques. Il ne semble donc pas y avoir de correspondance entre la position moyenne de la bande ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ et le rapport sites en champ fort / sites en champ faible. Nous discuterons plus précisément de ce point dans le paragraphe suivant.

| Verre | Maximum d'énergie ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Maximum d'énergie ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (cm^{-1}) | Largeur (cm^{-1}) | Rapport d'intensité $I({}^2E)/I({}^4T_2)$ |
|-----------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| M50S50 | 11014 | 2025 | 14458 | 426 | 0.0669 |
| M48A4S48 | 11029 | 2012 | 14446 | 432 | 0.0979 |
| M43A14S43 | 10849 | 2071 | 14428 | 546 | 0.1306 |

Tableau III-6 : Paramètres ajustés aux spectres expérimentaux des bandes de luminescence des verres magnésiens à 77K.

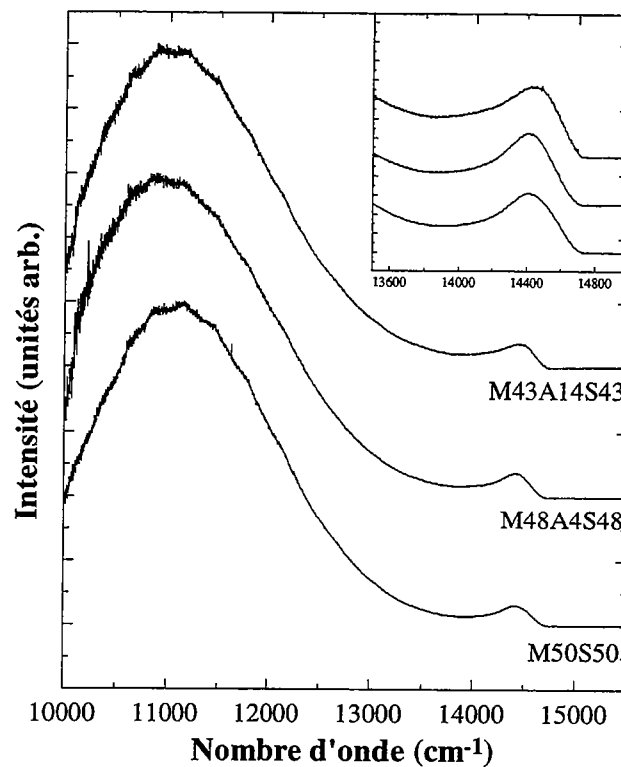


Figure III-56 : Spectres de luminescence des verres dopés de la série magnésienne à 77 K.

III.3.1.4. - Synthèse sur l'effet de la composition

Nous venons de voir que la luminescence du chrome dans les verres silicatés se traduit par la superposition d'une bande étroite de champ fort et d'une bande de champ faible, résultant de la distribution des valeurs de Dq/B sur la population de sites. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une corrélation entre le maximum de l'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et le rapport d'intensité $I({}^2E)/I({}^4T_2)$: le nombre de sites de champ fort augmentant, ce rapport diminue et l'énergie du maximum de cette bande diminue (Figure III-57).

Nous mettons ainsi en évidence plusieurs évolutions significatives, le nombre de sites de champ fort augmentant :

- faiblement, lorsque la teneur en silice diminue
- fortement lorsque le type de cation modificateur passe de $Na \rightarrow Ca \rightarrow Mg$
- fortement lorsque la baisse de la teneur en silice est compensée par de l'aluminium.

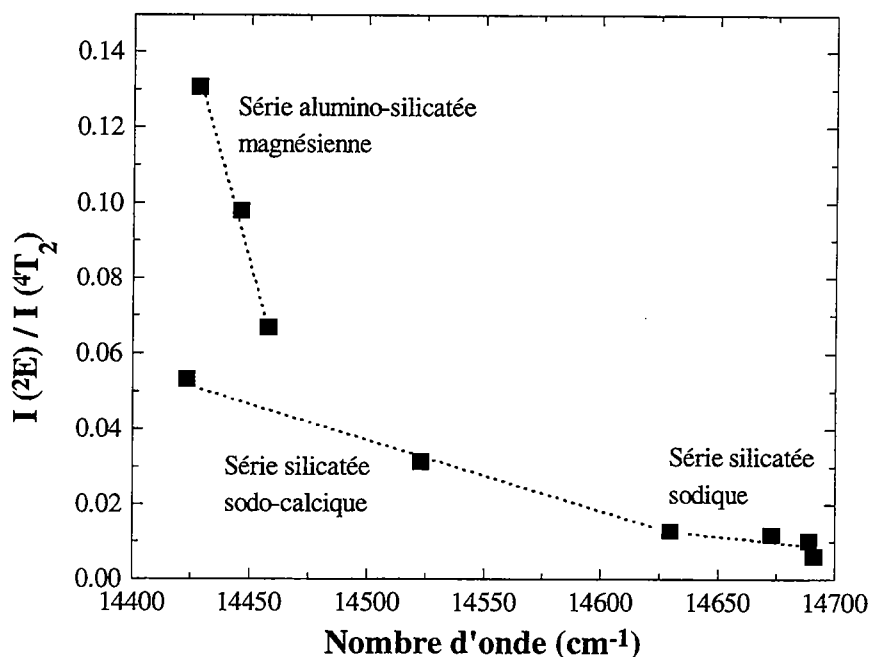


Figure III-57 : Evolution du rapport des intensités de l'émission de champ faible et de l'émission de champ fort en fonction de la position de la position de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$.

Cependant, ceci n'indique pas pour autant que la valeur moyenne de Dq augmente lorsque le nombre de sites de champ fort augmente. On peut, en effet, imaginer que l'augmentation du nombre de sites en champ fort dérive d'une distribution de sites de plus en plus large (Figure III-58). Nous ne pouvons ici définitivement choisir entre ces deux possibilités. Cependant, plusieurs indices sont plus favorables à une évolution de la largeur de la distribution :

- pas de changement significatif de la position du maximum $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, ni de la valeur moyenne du champ cristallin Dq (cf. § II.1.2.2).
- augmentation de la largeur des bandes d'absorption des verres sodiques aux verres magnésiens (cf. § II.1.2.2, Figure II-1).

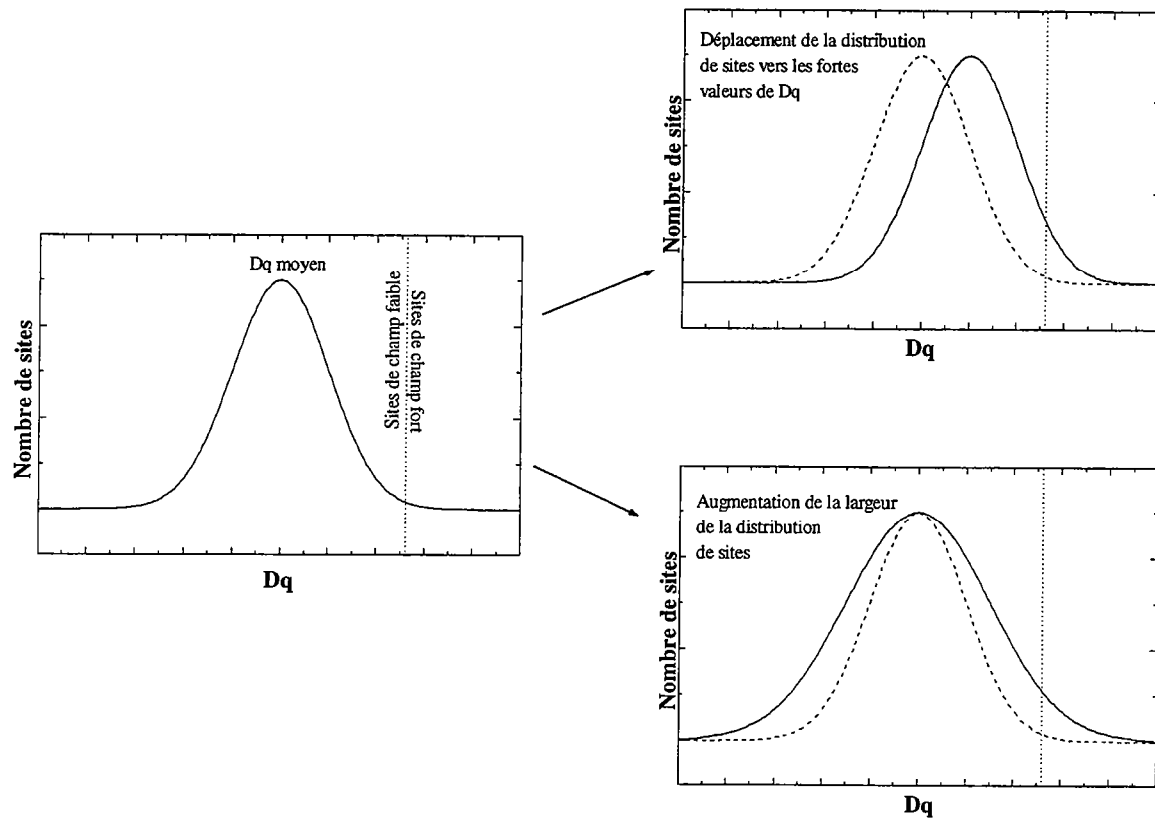


Figure III-58 : Représentation schématique de l'augmentation du nombre de sites de champ fort.

- a) soit par déplacement de la population de sites vers le champ fort (*i.e.* augmentation de la valeur moyenne de Dq) ;
- b) soit par augmentation de la largeur de la distribution de sites.

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons tenté de quantifier la distribution de sites dans les verres étudiés. En se plaçant dans l'approximation du modèle de charge ponctuelle, et en considérant une distribution gaussienne de sites et de longueurs de liaisons Cr-O, dans les verres, Yamaga et al., 1991 et Henderson et al., 1992 ont montré que le maximum d'intensité de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ devait être linéairement dépendant de l'énergie d'excitation. Pour cela, ils considèrent une distribution de valeurs de Dq suivant une loi de probabilité gaussienne, telle que :

$$P(10Dq) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{(10Dq - (10Dq)_0)^2}{2\gamma^2}\right) \quad (\text{Eq. III-9})$$

où $(10Dq)_0$ représente l'énergie du champ cristallin moyen des sites de Cr^{3+} , et γ , la largeur de cette distribution. Par ailleurs, la forme de la bande d'absorption dans le cas d'un fort couplage électron-phonon est donnée par :

$$I_{abs}(E) = \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \exp\left(-\frac{(E - 10Dq)^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (Eq. III-10)$$

avec Γ , la largeur intrinsèque de la bande d'absorption d'un seul site.

On en déduit que la forme de la bande d'émission est telle que :

$$I_{em}(E) = \frac{I_0^e}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \exp\left(-\frac{(E - (10Dq - (2S-1)\hbar\omega))^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (Eq. III-11)$$

avec $(2S-1)\hbar\omega$, l'énergie du Stokes shift.

Si on introduit la distribution de Dq (Eq. III-9) dans l'expression de la bande d'absorption, on obtient une fonction décrivant la forme de la bande d'absorption tenant compte de la distribution de site. Celle-ci est une Gaussienne ayant un maximum d'intensité pour l'énergie $10(Dq)_0$ et une largeur égale à $\Gamma_{ab} = \sqrt{\Gamma^2 + \gamma^2}$.

En considérant alors que sous l'effet d'une excitation d'énergie E_{ex} , un électron excité se relaxe sur le plus bas niveau vibronique de l'état excité du même site, c'est à dire sans transfert d'énergie aux sites avoisinants, alors la distribution des ions Cr^{3+} dans un état excité devient,

$$P'(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma'} \exp\left(-\frac{(E - E_{em})^2}{2\gamma'^2}\right) \quad (Eq. III-12)$$

où

$$E_{em} = \frac{\Gamma^2(10Dq)_0 + \gamma^2 E_{ex}}{\Gamma^2 + \gamma^2} - (2S-1)\hbar\omega \quad (Eq. III-13)$$

avec

$$\frac{1}{\gamma'^2} = \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\Gamma^2} \quad (Eq. III-14)$$

De fait, la bande d'émission est alors la convolution de la fonction $I_{em}(E)$ et de la fonction de distribution $P'(E)$. On peut montrer que cette bande est une Gaussienne dont le maximum d'énergie est E_{em} , et dont la largeur Γ_{em} est telle que :

$$\Gamma_{em} = \sqrt{\Gamma^2 + \gamma^2} \quad (Eq. III-15)$$

On obtient donc une relation linéaire entre l'énergie d'excitation et la position du maximum d'émission de la bande d'émission.

$$E_{em} = \left(\frac{\gamma^2}{\Gamma^2 + \gamma^2} \right) E_{ex} + \left(\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \gamma^2} (10Dq)_0 - (2S-1)\hbar\omega \right) \quad (Eq. III-16)$$

Cette relation exprime le fait que lorsque l'énergie d'excitation augmente, les sites excités sont ceux qui possèdent un champ cristallin de plus en plus fort (Figure III-59). Le maximum d'émission E_{em} se déplace donc vers les hautes énergies, et l'intensité de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ augmente.

Il est alors possible de vérifier, à l'aide de cette relation, l'unicité de la distribution de site, ainsi que la largeur de cette distribution (Figure III-59). Par exemple, Henderson et al., 1992 ont montré qu'il existait une seule distribution de site d'accueil du chrome dans les verres étudiés, et ont calculé que la largeur de cette distribution était de l'ordre de 200-500 cm^{-1} pour des verres de composition différentes (250-350 pour les verres silicatés et 450 pour un verre au bore).

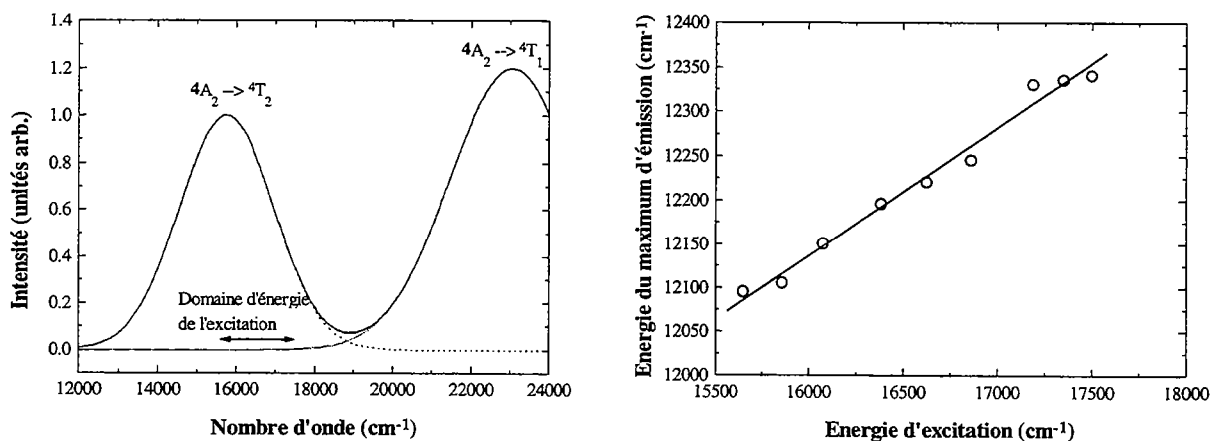


Figure III-59 : Exemple de l'estimation de la largeur de distribution de site dans un verre au bore (Rasheed et al., 1991b ; Henderson et al., 1992).

a) spectre d'absorption de Cr^{3+} dans ce verre : les raies d'excitation utilisées ne sont absorbées que par la bande $4A_2 \rightarrow 4T_2$.

b) énergie d'émission de la bande $4T_2 \rightarrow 4A_2$ en fonction de l'énergie d'excitation. L'ajustement des points expérimentaux par une droite démontre l'unicité de la distribution de site et permet de calculer la largeur de cette distribution ($\Gamma = 1070 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma = 445 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons voulu tester ce modèle sur nos propres verres dopés. Pour cela, nous avons acquis des spectres à température ambiante en utilisant les huit raies excitatrices du laser Ar^+ . Les résultats de ces expériences sont présentées sur la Figure III-60.

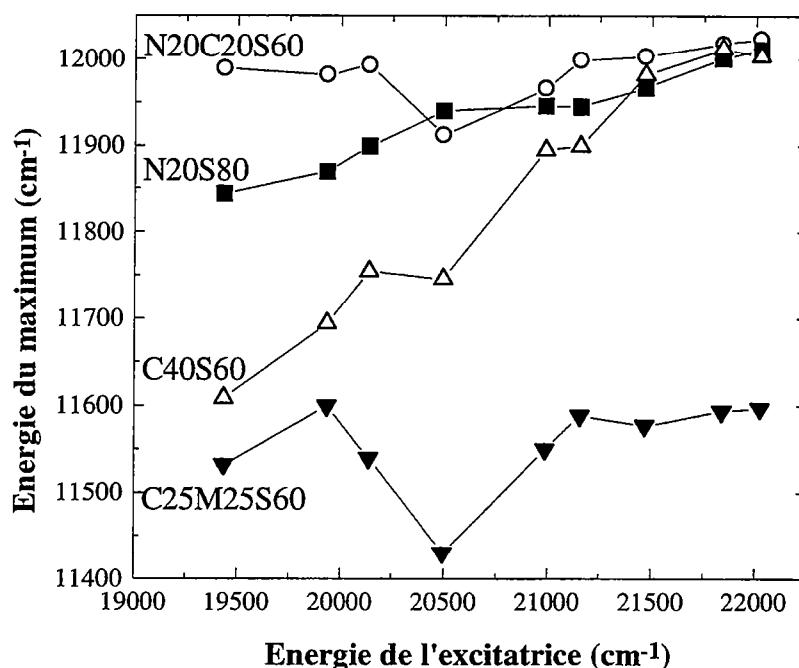


Figure III-60 : Dépendance de l'énergie du maximum de la bande ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ en fonction de l'énergie d'excitation dans quatre verres silicatés.

On voit sur cette figure que l'énergie du maximum de la bande ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ montre de fortes variations qui ne dépendent pas linéairement de l'énergie de l'excitatrice sur tout le domaine d'énergie exploré. En particulier, nous mettons en évidence un saut d'énergie autour de 20500 cm^{-1} . Si l'on regarde l'évolution des rapports d'intensité $I({}^4T_2)/I({}^2E)$, qui est censée croître avec l'énergie d'excitation, nous mettons en évidence un comportement anormal (Figure III-61): entre 19500 et 20500 cm^{-1} , le rapport d'intensité diminue, alors que son évolution paraît normale pour des énergies d'excitation supérieures.

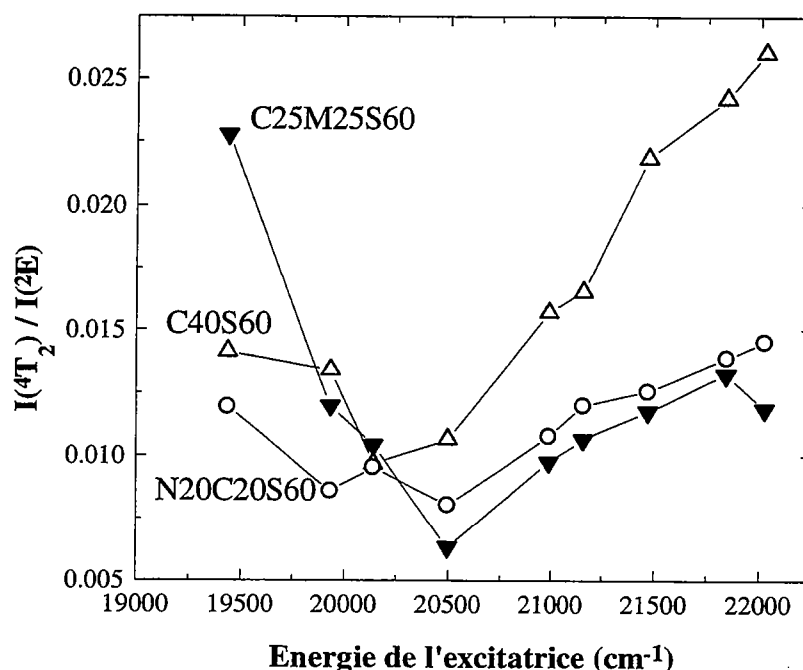


Figure III-61 : Evolution des rapport d'intensité de l'émission de champ fort et de l'émission de champ fort en fonction de l'excitation.

Pour comprendre cette évolution apparemment anormale, il est nécessaire de revenir sur la signification du modèle présenté plus haut. En effet, il est sous entendu dans ce modèle que l'excitation d'un ion d'un site donné s'effectue par absorption d'énergie via une transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (Figure III-59). En conséquence, l'équation décrivant la dépendance du maximum d'émission en fonction de l'énergie d'excitation (Eq. III-16) n'est pas exacte lorsque l'absorption a lieu, en partie ou totalement, par l'intermédiaire d'une transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$. Or, les énergies d'excitation utilisées lors de nos expériences, comprises entre 19435 et 22022 cm^{-1} , correspondent exactement à la région où les deux bandes d'absorption se superposent. Il n'est pas aisé d'estimer les processus de transfert d'énergie à partir du niveau 4T_1 (désexcitation non-radiative totale, ou transfert vers les niveaux d'énergie inférieure 4T_2 et 2E). Cependant, étant donné que l'expression analytique de la bande $^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ est fortement dépendante de Dq , et croissante avec Dq/B , on peut considérer, en première approximation, que l'absorption lors de cette transition induit des processus de désexcitation similaires à celle impliquant le triplet 4T_2 . Dans cette hypothèse, l'évolution des rapports d'intensité $^2E/^4T_2$ peut s'expliquer ainsi :

- entre 19000 et 20500 cm^{-1} , région où les deux transitions interviennent, ce rapport diminue car la contribution des sites de champ faible excités via $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ augmente ;

- au dessus de 20500 cm^{-1} , il n'y a plus d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, et on retrouve une évolution normale, *i.e.* le rapport d'intensité augmente car la contribution des sites de champ fort augmente.

Toujours d'après cette même hypothèse, on peut calculer la dépendance du maximum d'émission lors de l'absorption via la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ en considérant simplement que la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ est identique à $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$. Dans ce cas, l'équation qui régit la position de l'émission est obtenu en calculant une énergie d'excitation virtuelle correspondant à l'énergie d'excitation effective si la bande d'absorption $^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ (de maximum d'énergie E_b et de largeur L_b) était une bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ de maximum d'énergie E_a et de largeur L_a . De ce fait, l'énergie d'excitation virtuelle s'écrit :

$$E_{ex}^{virt} = E_a + R(E_{ex} - E_b) \quad (Eq. III-17)$$

avec R , le rapport des deux largeurs tel que $R = \frac{L_a}{L_b}$.

En fait, ceci revient à faire subir à la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ une homothétie plus une translation, la transformant en bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$. A partir de là, on peut appliquer l'équation de la dépendance de l'énergie d'émission en fonction de l'énergie d'excitation $E_{em} = AE_{ex} + B$, ce qui donne :

$$E_{em}^b = AE_{ex}^{virt} + B \quad (Eq. III-18)$$

$$E_{em}^b = A(E_a + R(E_{ex} - E_b)) + B \quad (Eq. III-19)$$

avec

$$A = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \Gamma^2} \quad (Eq. III-20)$$

et

$$B = \frac{\Gamma^2}{\gamma^2 + \Gamma^2} (10Dq)_0 - (2S - 1)\hbar\omega \quad (Eq. III-21)$$

On peut réécrire cette équation telle que :

$$E_{em}^b = ARE_{ex} + AE_a - ARE_b + B \quad (Eq. III-22)$$

C'est à dire

$$E_{em}^b = A' E_{ex} + B' \quad (Eq. III-23)$$

On voit ici que la pente A' de la droite est égale à la pente A de la dépendance lors d'une excitation via ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ que lorsque la valeur du rapport R des largeurs est de 1, ce qui n'est généralement pas le cas. Dans les verres analysés par spectroscopie d'absorption, ce rapport est compris entre 0.75 et 0.80. De ce fait, la pente A' est légèrement inférieure à la pente A .

Cette équation est donc valable uniquement dans le cas où l'excitation s'effectue par l'intermédiaire d'une transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. Si on veut modéliser l'évolution du maximum de l'émission ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ en fonction de l'énergie d'excitation pour un domaine recouvrant les deux bandes d'absorption, il est nécessaire de normaliser la dépendance de l'émission à la probabilité d'absorption par une transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, P_a , et par une transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, P_b . Ces probabilités sont en fait les bandes d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, qu'on peut modéliser suivant des gaussiennes, c'est à dire :

$$P_a = I_a \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_{ex} - E_a}{L_a}\right)^2\right) \quad (Eq. III-24)$$

et

$$P_b = I_b \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_{ex} - E_b}{L_b}\right)^2\right) \quad (Eq. III-25)$$

où I_a et I_b sont les intensités respectives des bandes d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$.

La dépendance du maximum d'émission ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ s'écrit alors, en première approximation et en tenant compte des différentes hypothèses précitées, comme :

$$E_{em} = \left(\frac{P_a}{P_a + P_b}\right)(AE_{ex} + B) + \left(\frac{P_b}{P_a + P_b}\right)(A'E_{ex} + B') \quad (Eq. III-26)$$

Le laser Ar^+ utilisé ne possède pas de raies d'énergie inférieure à 19435 cm^{-1} , donc nous n'avons pu tester ce modèle sur nos propres données. Cependant, les mesures effectuées sur un verre silicaté au lithium par Yamaga et al., 1991 et Henderson et al., 1992, nous ont permis de comparer ce modèle à des données expérimentales. Pour cela, nous avons utilisé les différentes données obtenues par ces auteurs sur ce verre. Nous avons ainsi calculé la dépendance de l'énergie d'émission de la bande ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ en fonction de l'énergie d'excitation entre 14000 et 23000 cm^{-1} , et comparé cette évolution aux données (Figure III-62). Malgré le fait qu'il n'y ait qu'un seul point de mesure dans la partie haute énergie d'excitation, on note que celui-ci est parfaitement reproduit par notre modèle, alors qu'il ne peut l'être par un modèle ne faisant intervenir uniquement l'absorption ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$. De plus, le spectre de luminescence de ce verre soumis à une énergie d'excitation de 20492 cm^{-1} , est marqué par une intensité de la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ beaucoup plus faible que celles obtenues avec des excitations d'énergie inférieure (Figure III-63). Un tel comportement est en total contradiction avec un modèle prenant en compte uniquement l'absorption ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (Eq. III-16), mais s'explique parfaitement à l'aide du modèle à deux bandes d'absorption (Eq. III-26).

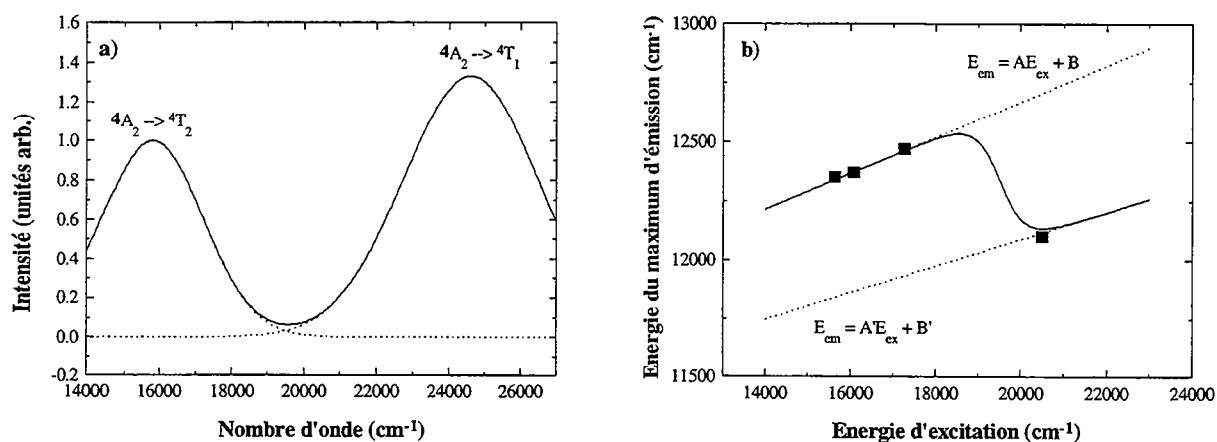


Figure III-62 : Comparaison du modèle prenant en compte les deux bandes d'absorption dans le calcul de la dépendance de la position du maximum d'énergie de l'émission ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ dans les verres et des données expérimentales de Yamaga et al., 1991 ; Rasheed et al., 1991b.

- Spectre d'absorption du verre G8035 recalculé à partir des paramètres de Rasheed et al., 1991b.
- Dépendance du maximum d'émission de l'émission en fonction de l'énergie d'excitation en tenant compte de l'absorption due à la transition ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, et comparaison aux points expérimentaux donnés par Yamaga et al., 1991 ; Henderson et al., 1992.

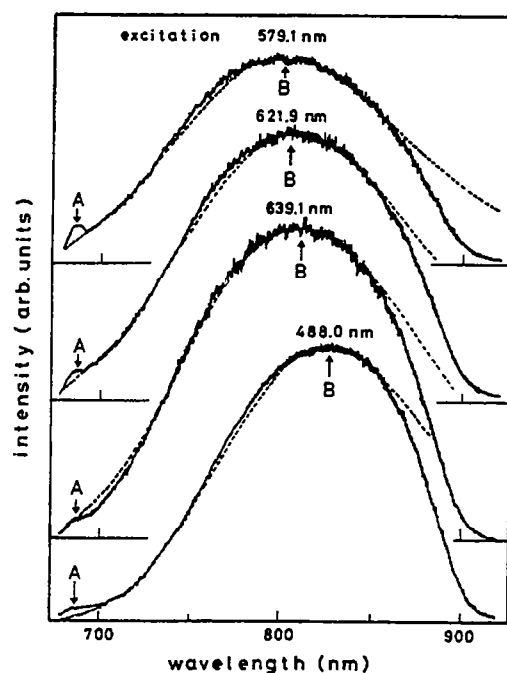


Figure III-63 : Spectre d'émission du Cr^{3+} dans le verre silicaté G8035 à 13 K soumis à différentes énergies d'excitation (Yamaga et al., 1991).

Il semble donc que le modèle développé ici reproduise les données expérimentales, mais étant donné le faible nombre de points de comparaison, il apparaît essentiel d'acquérir des spectres de luminescence de ces verres en utilisant une gamme très étendue de raies d'excitation.

Afin de quantifier la distribution de sites dans nos verres, nous avons ajusté uniquement les points pour lesquels le rapport d'intensité suit une évolution "normale", c'est à dire pour une excitation comprise entre 20500 et 22000 cm^{-1} , en utilisant l'équation $E_{\text{em}} = A'E_{\text{ex}} + B'$. Dans ce cas, la pente obtenue correspond à la valeur de A' . Nous avons calculé la valeur du paramètre A qui nous intéresse en considérant que le rapport des largeurs est égal à 0.75 (valeur exacte pour le verre $\text{N}_{16}\text{S}_{84}$, mais à laquelle nous n'avons pas accès pour les autres verres). Connaissant A , on peut alors calculer les paramètres de la distribution de sites pour chacun des verres. Les valeurs de γ obtenues par cet ajustement (Tableau III-7) montrent une augmentation notable de la largeur intrinsèque de la distribution de $\text{N}_{16}\text{S}_{84}$ à $\text{C}_{40}\text{S}_{60}$. Ces résultats confirment donc que les évolutions de luminescence observées dans les verres sont essentiellement provoquées par une variation de la largeur de distribution et non par une variation du champ cristallin moyen, la largeur étant maximale pour des compositions calcocalmagnésiennes et calciques.

| Echantillon | Largeur $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (cm^{-1}) | A' | $\gamma^2/(\gamma^2+\Gamma^2)$ | Γ (cm^{-1}) | γ (cm^{-1}) | γ' (cm^{-1}) |
|-------------|---|-------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| N16S84 | 1153 | 0.051 | 0.068 | 962 | 269 | 259 |
| N20C20S60 | 1331 | 0.069 | 0.092 | 1022 | 340 | 323 |
| C25M25S50 | 1528 | 0.095 | 0.127 | 1081 | 438 | 406 |
| C40S60 | 1527 | 0.169 | 0.225 | 1014 | 605 | 520 |

Tableau III-7 : Résultats du calcul des paramètres de la distribution de sites d'accueil du Cr^{3+} dans les verres.

III.3.2.- Evolution à haute pression

Nous avons étudié quatre de ces verres à haute pression : les échantillons $\text{N}_{14}\text{S}_{86}$, $\text{N}_{16}\text{S}_{84}$, $\text{N}_{20}\text{C}_{20}\text{S}_{60}$, et $\text{C}_{40}\text{S}_{60}$. L'évolution de la luminescence dans ces verres se traduit principalement par l'augmentation de l'intensité de la bande liée aux transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$, et parallèlement, par la diminution de l'intensité de la bande large (Figure III-64, Figure III-65 et Annexe I). Cette évolution montre l'augmentation de la contribution des sites de champ fort, en raison du passage progressif des sites de champ faible dans le champ fort.

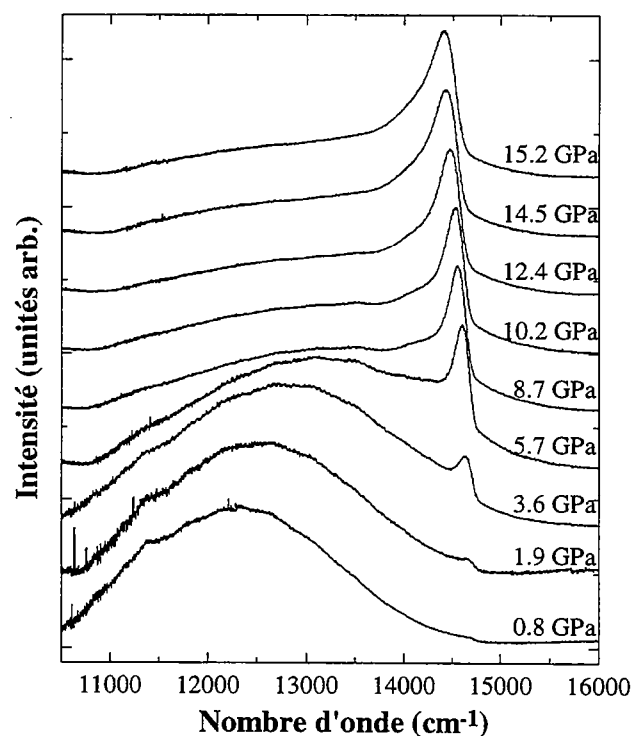
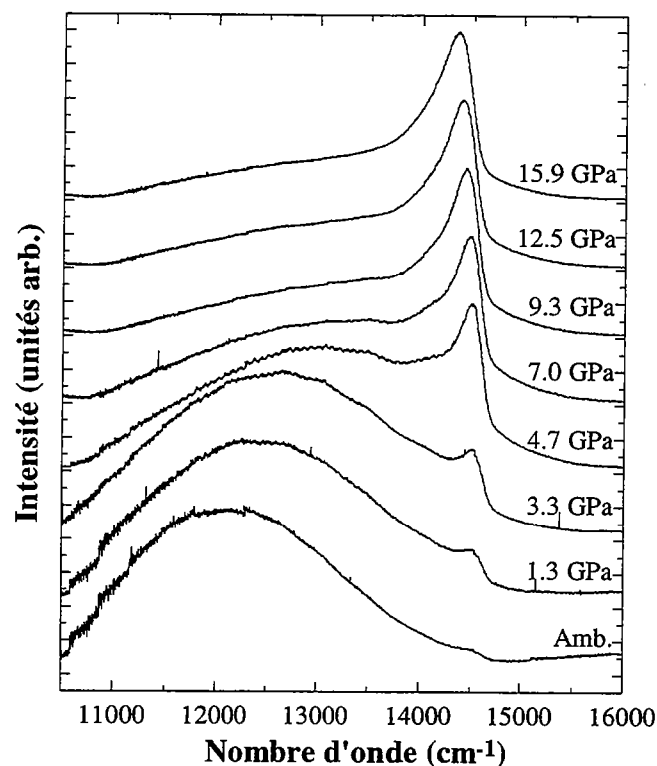


Figure III-64 : Spectres de luminescence du verre $\text{N}_{14}\text{S}_{84}$ à haute pression.


 Figure III-65 : Spectres de luminescence du verre $N_{20}C_{20}S_{60}$ à haute pression.

L'ajustement des spectres permet de préciser certains points de ces évolutions (Figure III-66, Figure III-67, Figure III-68 et Figure III-69). La variation d'énergie associée à la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, est positive et légèrement supérieure à celle observé dans les minéraux jusqu'à environ 8-10 GPa. Par la suite, l'énergie du maximum de la bande ne semble plus évoluer. Le fait que le maximum de cette bande n'évolue plus au dessus d'une certaine pression peut être interprété comme un arrêt de la compression des sites, mais cela ne nous semble pas vraisemblable. En effet, dans ce domaine d'énergie, le niveau 4T_2 est très proche du niveau 2E et le comportement observé peut simplement traduire un mélange de ces deux niveaux. De plus, la faible intensité de cette bande à ces pressions ne permet pas un ajustement très correct, d'autant que la contribution de la structure vibrationnelle de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ n'est alors plus négligeable et se superpose à cette bande. Enfin, si on regarde l'évolution des rapport d'intensité $I({}^2E) / (I({}^2E) + I({}^4T_2))$ (Figure III-66c, Figure III-67c, Figure III-68c et Figure III-69c), on note que ce rapport n'évolue plus au delà de ces mêmes pression, suggérant que la transition champ faible - champ fort est quasiment achevée. Nous pensons donc que l'énergie de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ne peut être utilisée pour étudier le comportement des sites que jusqu'à ce que ce rapport se stabilise (Tableau III-8).

Par contre, la variation d'énergie négative observée dans le verre $N_{16}S_{84}$ à des pressions supérieures à 9 GPa (Annexe I et Figure III-67) n'est pas mise en évidence dans les autres verres étudiés et nous ne pouvons donc confirmer les hypothèses présentées par Quérel & Reynard, 1996.

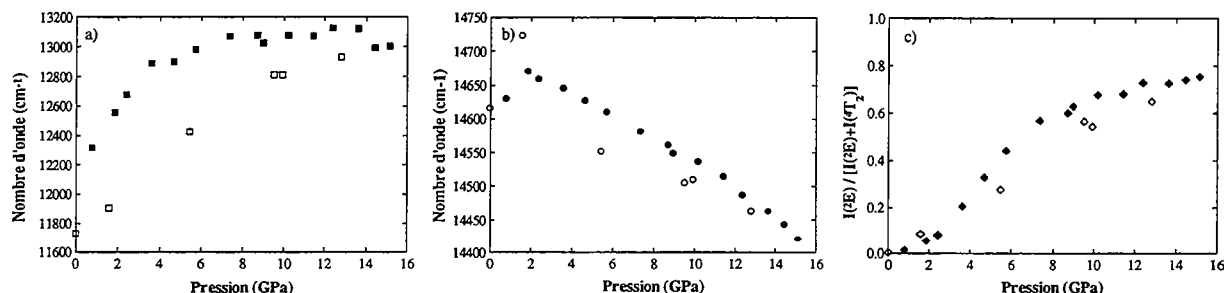


Figure III-66 : Evolution des position des bandes et du rapport des intensités du verre $N_{14}S_{84}$ à haute pression.

a) énergie de la bande $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$

b) énergie de la raie $^2E \rightarrow ^4A_2$

c) rapport d'intensité

En noir, mesures de compression ; en blanc, mesures de décompression.

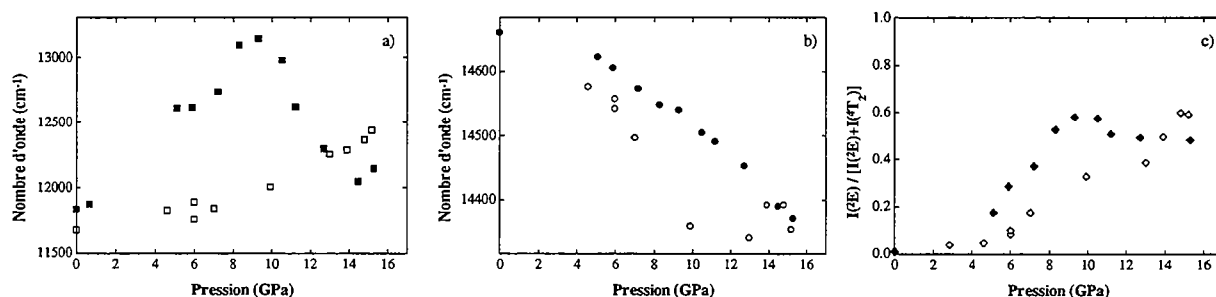


Figure III-67 : Evolution des positions et du rapport d'intensité des bandes dans le verre $N_{16}S_{84}$ à haute pression

a) énergie de la bande $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$

b) énergie de la raie $^2E \rightarrow ^4A_2$

c) rapport d'intensité

En noir, mesures de compression ; en blanc, mesures de décompression.

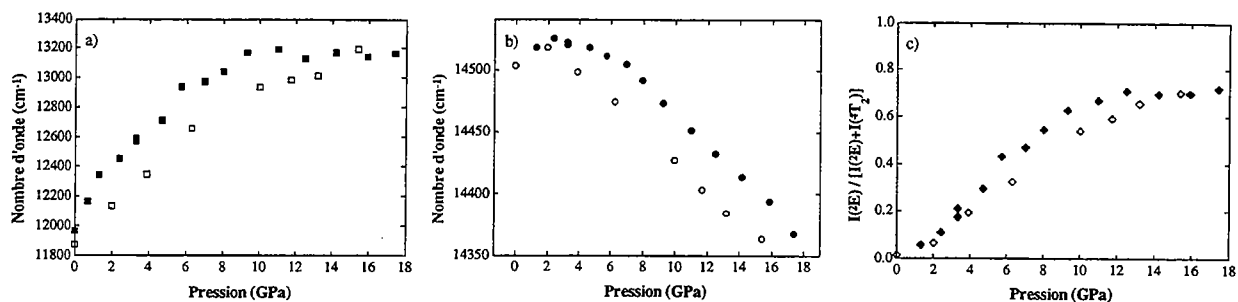


Figure III-68 - Evolution des positions des maxima des bandes ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, et du rapport des intensités de ces bandes dans le verre $N_{20}C_{20}S_{60}$.

a) énergie de la bande ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

b) énergie de la raie ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

c) rapport d'intensité

En noir, mesures de compression ; en blanc, mesures de décompression.

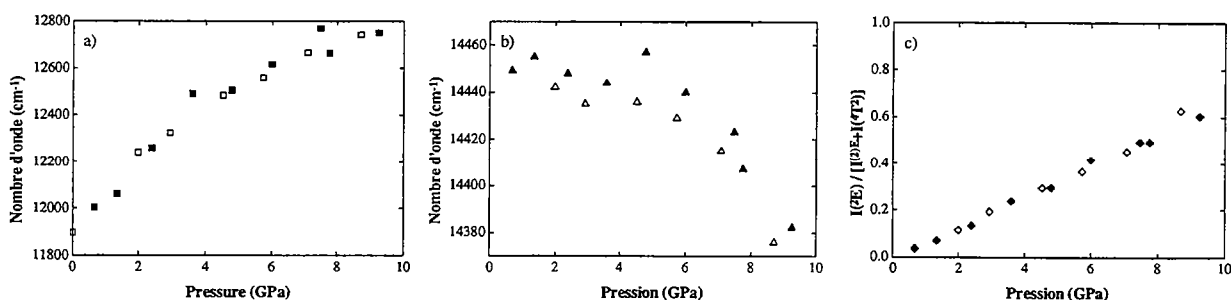


Figure III-69 : Evolution des positions des bandes et du rapport d'intensité dans le verre $C_{40}S_{60}$ à haute pression.

a) énergie de la bande ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

b) énergie de la raie ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

c) rapport d'intensité

En noir, mesures de compression ; en blanc, mesures de décompression.

En ce qui concerne la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, l'évolution à basse pression témoigne, comme dans l'enstatite ou le diopside, d'un fort couplage du niveau 2E et du niveau 4T_2 , qui se traduit par une augmentation de l'énergie de la transition jusqu'à environ 2 GPa. A cet effet se superpose, jusqu'à 6-8 GPa, un effet lié à la distribution de site. A basse pression, peu de sites sont en champ fort, et la position de la bande est gouvernée par la désexcitation des sites de fortes valeurs de Dq/B . Lors de la compression, un nombre croissant de sites contribue à cette transition, et lorsque la majeure partie des sites sont en champ fort, le maximum de la bande représente la valeur moyenne de l'énergie (valeur moyenne de Dq/B) sur la distribution de sites. De ce fait, la variation d'énergie de la bande ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ne peut être reliée à la variation moyenne des paramètres Dq , B et C que lorsque la plupart des sites participe à cette émission. Dans ce cas, la variation d'énergie associée à la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ est linéaire (Tableau III-8).

Contrairement à ce qui est observé dans les phases cristallines, l'évolution des positions des bandes dans les verres est marquée par une très forte hystérésis entre compression et décompression (Figure III-66, Figure III-67, Figure III-68 et Figure III-69). Ce comportement s'observe à la fois dans la position du maximum de la bande large, dans la position de la bande ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et dans les rapports d'intensités $I({}^2E) / (I({}^2E) + I({}^4T_2))$

| Echantillon | Domaine de Pression (GPa) | $E_0 ({}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2)$ (cm^{-1}) | dE/dP ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) | $E_0 ({}^2E \rightarrow {}^4A_2)$ (cm^{-1}) | dE/dP ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) |
|----------------------|------------------------------|---|--|---|--|
| $N_{14}S_{86}$ | 0 - 6 | 12304 (76) | 131 (21) | 14703 (3) | -16.8 (0.4) |
| | 2 - 12 | | | | |
| $N_{16}S_{84}$ | 0 - 10 | 11806 (53) | 144 (8) | 14729 (7) | -21.2 (0.8) |
| | 5 - 11 | | | | |
| $N_{20}C_{20}S_{60}$ | 0 - 8 | 12106 (44) | 129 (10) | 14588 (4) | -12.5 (0.3) |
| | 5.5 - 17.5 | | | | |
| $C_{40}S_{60}$ | 0 - 6 | 11948 (55) | 120 (15) | 14540 (12) | -16.7 (1.7) |
| | 3.5 - 9.5 | | | | |

Tableau III-8 : Paramètres de la dépendance linéaire des bandes de luminescence dans les verres dopés.

Ces observations de haute pression montrent que l'évolution de la luminescence du Cr^{3+} dans les verres peut être interprétée comme une simple compression des sites d'accueil du chrome. Cependant, nous ne pouvons obtenir d'informations sur l'évolution de la largeur de distribution de sites. Des expériences complémentaires du type spectroscopie d'excitation à haute pression ou "fluorescence line narrowing" à haute pression permettrait l'éventuelle influence de la pression sur cette distribution.

CHAPITRE IV

IMPLICATIONS

CRISTALLOCHIMIQUES

IV. - Implications cristallochimiques

IV.1.- Mécanismes de substitution

Les mécanismes de substitution, qui peuvent être déduits de la connaissance des sites d'accueil du chrome dans notre étude, sont essentiels à la compréhension et à la modélisation des coefficients de partage. En effet, lorsqu'on souhaite modéliser les coefficients de partage des éléments traces, une approche consiste à étudier les paramètres thermodynamiques d'une solution solide formée entre le minéral hôte et un minéral, souvent fictif, contenant l'élément trace étudié, ou encore, à effectuer des simulations numériques (Purton et al., 1996). Pour cela, il est nécessaire de connaître les sites d'accueil de l'élément trace et les mécanismes ayant permis son incorporation.

Nos résultats de luminescence à haute pression et haute température nous permettent d'identifier les sites d'accueil du chrome dans un certain nombre de phases trempées et de proposer des mécanismes de substitution associés.

Etant données les similitudes de charge et de rayon ionique entre le chrome et l'aluminium, l'incorporation du Cr^{3+} dans les systèmes possédant au moins un site octaédrique occupé par Al^{3+} est sans équivoque et s'effectue selon :



Cette substitution est mise en évidence dans les minéraux contenant uniquement de l'aluminium octaédrique (rubis, spinelles, pyrope).

Dans les phases minérales ne contenant que des cations divalents en site octaédrique (pyroxènes), les informations tirées de l'étude des spectres de luminescence témoignent de la

présence de Cr^{3+} dans deux sites majoritaires dont l'un est compensé localement par une lacune de Mg^{2+} , et l'autre est non-compensé. On met donc ici en évidence un mécanisme de substitution impliquant la formation d'une lacune, tel que :



qui peut s'écrire, en tenant compte de la position de la lacune comme :



Ce mécanisme est identique à celui dominant l'incorporation de chrome dans l'oxyde de magnésium (Larkin & Imbusch, 1973 ; Henry et al., 1976). Cependant, par analogie avec $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, il n'est pas à exclure que d'autres sites d'accueil minoritaires soient présents dans ces minéraux (paires Cr^{3+} - Cr^{3+} associées à une lacune).

L'étude effectuée sur la forstérite dopée contenant un peu d'aluminium suggère que le précédent mécanisme est relégué au second plan lorsque la compensation de charge peut s'effectuer par l'incorporation d'aluminium en site tétraédrique. En effet, dans ce cas, le chrome est bien présent dans les sites M1 et M2, sans doute compensés, mais de façon fortement minoritaire. Le site d'accueil principal se caractérise ici par un champ cristallin assez faible et surtout une très faible distorsion. Ceci ne peut s'expliquer par la présence d'une lacune autour du chrome, qui au contraire, aurait tendance à augmenter la distorsion. Nous proposons que ce site soit lié à une compensation de charge par l'aluminium selon l'équilibre :



Même, si cette hypothèse reste à vérifier, la présence d'aluminium dans le système joue sûrement un rôle prépondérant dans les mécanismes de substitution du chrome, en tant que compensateur de charge, dans les systèmes où les sites octaédriques sont uniquement occupés par des cations divalents.

Les deux exemples précédents montrent à quel point l'incorporation de chrome est contrôlée par la disponibilité d'autres éléments pouvant servir de compensateurs de charge, et non pas uniquement par ses propriétés cristallographiques intrinsèques.

Dans le cas de systèmes cristallins dépourvus d'aluminium et contenant deux sites octaédriques différents occupés par un cation divalent (Mg^{2+}) et un cation tétravalent (Si^{4+}), l'incorporation de chrome peut s'effectuer à la faveur :

- d'une substitution mettant en jeu une lacune cationique :



- d'une substitution mettant en jeu une lacune anionique :



- d'une substitution couplée :



L'étude de la luminescence dans de tels systèmes (ilménite, majorite pure) suggère que le mécanisme de substitution couplée prédomine, même pour des teneurs en chrome très faibles (de l'ordre de quelques dizaines de ppm). Ceci implique que l'énergie d'une substitution couplée est très inférieure à celle d'une substitution mettant en jeu la création d'une lacune.

Ces résultats de luminescence soulignent donc les différents mécanismes possibles lors de l'incorporation d'un élément trace T^{3+} dans une structure cristalline, en fonction de la nature des cations disponibles pour la substitution. La connaissance de ces mécanismes de substitution apporte donc des informations indispensables à la modélisation des coefficients de partage. En particulier, lorsqu'un cation trivalent M^{3+} occupe des sites octaédriques, la substitution isovalente ($\text{T}^{3+} \rightarrow \text{M}^{3+}$) prédomine et il est donc possible de définir une solution solide entre un pôle T et un pôle M. Par exemple dans le cas du chrome dans les grenats, on peut modéliser l'incorporation du chrome en prenant en compte les propriétés thermodynamiques de deux pôles $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Dans le cas où la substitution isovalente n'est pas possible, c'est à dire qu'il n'y a pas de cation trivalent en site octaédrique dans le cristal hôte, il est alors nécessaire de tenir compte du type de compensation mise en jeu. On voit alors que la définition d'un terme chromifère dépend de ce type de compensation. Ainsi, pour la forstérite, dans le cas où la neutralité est assurée par la création de lacune de Mg^{2+} , on peut définir un pôle pur $\text{Mg}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et un pôle

chromifère $\text{Cr}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Cependant, ce dernier pôle n'ayant aucune réalité, il est impossible d'en déterminer les propriétés thermodynamiques. Néanmoins, nos résultats indiquent que lors de la synthèse de forstérite dopée en présence d'aluminium disponible, le site d'accueil majoritaire semblait être compensé localement par Al^{3+} tétraédrique. Récemment, l'étude d'une forstérite codopée avec Cr^{3+} et Li^+ (Sugimoto et al., 1997) suggère que le site d'accueil du chrome est fortement déformé en raison de la présence d'un ion Li^+ dans l'environnement local de Cr^{3+} (seconds voisins), conduisant ainsi à un champ cristallin beaucoup plus fort. De manière identique, on peut s'attendre à ce que les mécanismes de substitution des éléments trace trivalents soient fortement influencés par la disponibilité de sodium, relativement abondant dans les matériaux géologiques. De ce fait, le pôle chromifère (ou de tout autre élément trace trivalent) nécessaire à la modélisation des coefficients de partage doit donc prendre en compte le cation assurant la neutralité électrostatique. Ainsi, si l'incorporation de chrome est compensée par la présence d'aluminium tétraédrique, on peut définir un terme du type MgCrAlO_4 de structure forstérite, alors que dans le cas d'une compensation par du sodium octaédrique, le pôle envisagé pourrait être NaCrSiO_4 .

De la manière identique, la disponibilité de cations compensateurs peut fortement influencer les mécanismes de substitutions des éléments trace dans les pyroxènes. Dans nos expériences, nous n'avons pas tenu compte de ces cations, mais il paraît indiscutable que l'aluminium ou le sodium participe activement à la compensation de charge dans ce type de phases cristallines. Ceci est conforté par l'existence à l'état naturel de pyroxènes du type ureyite de composition $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Par conséquent, les mécanismes de substitution, tels que nous les avons mis en évidence par nos expériences de luminescence sur les pôles purs MgSiO_3 et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ne reflètent sans doute pas les mécanismes majoritaires occasionnés en milieu géologiques, et il apparaît nécessaire de tester, par spectroscopie de luminescence, des systèmes plus complexes que ceux que nous avons étudiés. En particulier, l'étude par spectroscopie de phases forstérite et pyroxène synthétisées à partir d'un liquide de composition (Mg , Al , Si , Cr^{3+}) en présence et en l'absence de sodium, pourrait être un test expérimental simple permettant d'approfondir cette étude.

IV.2. - Comparaison phases cristallines - phases amorphes

Nous venons de voir que les données de luminescence permettent d'étudier les mécanismes d'incorporation des éléments traces dans des phases minérales trempées. Nous allons maintenant examiner la possibilité d'utiliser l'évolution des spectres de luminescence à haute pression / haute température pour évaluer les paramètres thermodynamiques qui contrôlent les coefficients de partage, et les propriétés locales des liaisons Cr-O.

Le coefficient de partage d'un élément trace entre minéral et liquide $K_D^{(M)}$ est défini comme :

$$K_D^{(M)} = \frac{[M]^{minéral}}{[M]^{liquide}} \quad (Eq. IV-9)$$

avec $[M]^{phase}$ la concentration de l'élément M dans la phase. En considérant que le partage d'un élément de transition est principalement contrôlé par l'énergie de stabilisation du champ cristallin *CFSE*, on a :

$$\ln K_D^{(M)} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (Eq. IV-10)$$

avec

$$\Delta G = CFSE^{liquide} - CFSE^{minéral} \quad (Eq. IV-11)$$

sachant que

$$CFSE = 10Dq \left(\frac{2n^{(t_{2g})} - 3n^{(e_g)}}{5} \right) \quad (Eq. IV-12)$$

où $n(t_{2g})$ et $n(e_g)$ indiquent respectivement le nombre d'électrons sur les orbitales t_{2g} et e_g du niveau fondamental (pour Cr^{3+} en champ octaédrique : $n(t_{2g}) = 3$ et $n(e_g) = 0$, donc $CFSE = 6/5(10Dq)$).

En assimilant la structure des verres à celle des liquides correspondants, on peut donc estimer les coefficients de partage minéraux/liquide des éléments de transition à l'aide des énergies de

champ cristallin des minéraux et des verres (Keppler & Rubie, 1993), et surtout, modéliser leur évolution à haute pression, si on connaît la dépendance de Dq en fonction de la pression.

Par ailleurs, dans le cadre du modèle de charges ponctuelles, l'énergie du champ cristallin Dq est proportionnelle à r^{-5} , r étant la distance d'équilibre moyenne entre le cation et les anions environnants. D'autre part, si on admet que le volume V du polyèdre de coordination est proportionnel à r^3 , l'équation de Murnaghan permet de relier les variations de r avec la pression selon l'équation :

$$\frac{r_P}{r_0} = \left(1 + \frac{K' P}{K} \right)^{\left(\frac{1}{3K'} \right)} \quad (\text{Eq. IV-13})$$

où K est le module d'incompressibilité des liaisons cation-ligand et K' est la dérivée de ce module avec la pression et généralement voisin de 4. On peut donc écrire la variation d'énergie du champ cristallin comme :

$$Dq(P) = Dq(0) \left(1 + \frac{4P}{K} \right)^{\left(\frac{5}{12} \right)} \quad (\text{Eq. IV-14})$$

La connaissance de la variation d'énergie de Dq avec la pression permet alors d'estimer le module d'incompressibilité de l'octaèdre CrO_6 dans une structure donnée, que l'on peut comparer au module d'incompressibilité de la phase cristalline hôte.

La question qui se pose alors est : peut-on déterminer l'évolution du paramètre Dq en fonction de la pression à partir des expériences de luminescence ? Dans un premier temps, nous examinerons les réponses que peuvent apporter les données de haute pression des bandes de champ faible liées aux transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Par la suite, nous discuterons de l'effet de la pression sur les niveaux 2E .

IV.2.1.- Evolutions comparées à haute pression : modèles quantitatifs

IV.2.1.1. - Evolution à haute pression des transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

L'énergie de la transition émissive ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ est reliée au paramètre du champ cristallin Dq selon l'équation :

$$E({}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2) = 10Dq - (2S - 1)\hbar\omega_0 \quad (Eq. IV-15)$$

$(2S - 1)\hbar\omega_0$ étant l'énergie du Stokes shift. Une première façon d'obtenir la variation d'énergie du champ cristallin Dq en fonction de la pression consiste à négliger les variations d'énergie du Stokes shift. Cependant, pour pouvoir modéliser l'évolution de l'énergie de stabilisation, et calculer un module d'incompressibilité, il est indispensable de connaître la valeur de Dq_0 , *i.e.* Dq à pression ambiante, pour chacun des sites observés en luminescence. Par exemple, dans la forstérite ou les pyroxènes, la spectroscopie d'absorption n'identifie qu'un seul site, alors que la luminescence met en évidence au moins deux ou trois sites (systèmes multi-sites), et il est donc impossible d'avoir accès à Dq_0 (Tableau IV-1). Dans le cas des pyroxènes, nous avons considéré que le site non compensé, de plus haut champ, est celui observé en spectroscopie d'absorption, ce qui semble raisonnable car les pyroxènes étudiés en absorption sont des pyroxènes naturels pour lesquels la compensation de charge se fait sans création de lacune. On peut alors calculer la valeur du Stokes shift associé. Pour le site compensé, nous avons utilisé deux valeurs extrêmes de Dq_0 :

- une valeur identique à celle du site non-compensé, c'est à dire que la différence observée en luminescence n'est due qu'à une variation du Stokes shift ;
- une valeur calculée à partir du Stokes shift du site non-compensé, c'est à dire que la différence observée en luminescence n'est due qu'à une variation de Dq_0 (donc de longueur de liaison).

Nous avons aussi calculé de la même façon la variation d'énergie du champ cristallin dans les verres étudiés à haute pression. Cependant, il est nécessaire d'introduire une correction à ces données en raison de la dépendance du maximum d'énergie de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ en

fonction de la position de la raie d'excitation dans la bande d'absorption du chrome (cf § III.3.1.4). En effet, le maximum d'émission de la bande large dans les verres, est tel que :

$$E_{em} = AE_{ex} + B10Dq - E_{ss} \quad (Eq. IV-16)$$

avec A et B des constantes dépendant de la largeur de la distribution de sites et de la largeur intrinsèque de l'émission, et E_{ss} la valeur du Stokes shift moyen. Ayant calculé les paramètres A et B à partir de l'analyse de la luminescence en fonction de l'énergie de la raie excitatrice, et en admettant que ceux-ci ne varient pas avec la pression, nous pouvons recalculer la variation effective de l'énergie Dq en fonction de la pression (Tableau IV-2). Ceci nous permet aussi d'estimer la valeur du module d'incompressibilité des octaèdres CrO_6 dans les verres.

| Echantillon | Domaine de pression | E_0 (cm^{-1}) | dE/dP (cm^{-1}/GPa) | Stokes shift (cm^{-1}) | Dq_0 (cm^{-1}) | K (GPa^{-1}) |
|-------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Enstatite | 0-7 | 12945 | 166 (13) | 2535 | 1548 ^(a) | 149 (12) |
| | 0-9 | 11165 | 96 (6) | 4315 | 1548 ^(a) | 260 (16) |
| | | | | 2535 | 1370 ^(b) | 229 (14) |
| Diopside | 0-7 | 13140 | 175 (11) | 2360 | 1550 ^(a) | 140 (9) |
| | 0-7 | 11170 | 91 (17) | 4330 | 1550 ^(a) | 276 (53) |
| | | | | 2360 | 1353 ^(b) | 240 (46) |
| Forsterite | 0-9 | 11500 | 152 (5) | 3440 | 1494 ^(c) | 154 (6) |
| Rubis | 0-7 | - | 104.0 (8.5) [#] | - | 1787 | 298 (44) |
| Spinelle | 0-7 | - | 103.1 (5.7) [#] | - | 1869 | 312 (48) |
| Pyrope | 0-8 | - | 111.7 (8.1) [#] | - | 1771 | 275 (45) |

Tableau IV-1 : Paramètres du champ cristallin et évolution à haute pression dans les phases de basse pression.

(a) : Burns, 1993

(b) : valeur de Dq calculée à partir de la valeur du Stokes shift du site de haut champ.

(c) : Jia et al., 1991

[#] : variation de la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, c'est à dire de $10Dq$ (Langer et al., 1997)

| Echantillon | Domaine de pression | E_0 (cm ⁻¹) | dE/dP (cm ⁻¹ /GPa) | dE/dP corrigé (cm ⁻¹ /GPa) | Dq_0 (cm ⁻¹) | K (GPa ⁻¹) | K corrigé (GPa ⁻¹) |
|---|---------------------|---------------------------|---------------------------------|---|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| N ₁₄ S ₈₆ | 0-8 | 12269 | 127 (18) | - | 1524 | | - |
| N ₁₆ S ₈₄ | 0-10 | 11806 | 144 (9) | 155 | 1521 | 166 (11) | 154 (10) |
| N ₂₀ C ₂₀ S ₆₀ | 0-10 | 12124 | 121 (9) | 133 | 1531 | 199 (14) | 180 (13) |
| C ₄₀ S ₆₀ | 0-10 | 12025 | 90 (11) | 116 | 1545 | 220 (21) | 209 (25) |
| N ₁₅ S ₈₃ | 0-5 | | | 132 # | 1567 | | ≅ 212 |
| N ₂₆ S ₇₂ | 0-5 | | | 135 # | 1564 | | ≅ 208 |
| N ₃₉ S ₆₀ | 0-5 | | | 154 # | 1560 | | ≅ 180 |

Tableau IV-2 : Evolution des paramètres du champ cristallin et module d'incompressibilité des octaèdres CrO₆ dans les verres.

La correction de l'effet de l'énergie d'excitation dans la bande d'absorption est obtenue d'après la variation d'énergie du maximum d'excitation en fonction de l'énergie d'excitation calculée précédemment.

: variation d'énergie de la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (10Dq) mesurée sur des données de compression et de décompression (Tischer, 1968), c'est à dire sans tenir compte de l'hystérésis observée dans les verres.

Ces résultats montrent que les dépendances de l'énergie du champ cristallin obtenues de cette façon sont dans la gamme des celles obtenues par des mesures d'absorption à haute pression pour les minéraux (Langer et al., 1997) et pour les verres (Tischer, 1968).

Une seconde approche consiste à calculer les paramètres issus du modèle à une seule coordonnée de configuration à partir de la méthode des moments présentée dans le chapitre I. Celle-ci permet en particulier de calculer les valeurs du couplage spin-orbite S_0 et du phonon moyen $\hbar\omega_0$ en utilisant la variation de largeur d'une bande liée à une transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ avec la température. En effet, le second moment M_2 dépend de la température selon l'équation :

$$M_2 = S_0(\hbar\omega)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{RT}\right) \quad (Eq. IV-17)$$

Nous avons donc acquis le spectre de luminescence de la forstérite et de l'enstatite entre 77 et 900 K afin d'obtenir ces paramètres. Connaissant la valeur du Stokes shift, on peut donc recalculer le paramètre Dq associé au site (Tableau IV-3). Les valeurs de Dq ainsi obtenues sont proches de celles obtenues par spectroscopie d'absorption ou d'excitation. Dans le cadre

de ce modèle de couplage linéaire, il est possible de tester l'auto-cohérence de ces données puisqu'on doit avoir (Rinzler et al., 1993):

$$R = \frac{6Mr^2 S_0 \hbar \omega^3}{1250 D q_0} = 1 \quad (Eq. IV-18)$$

avec M la masse d'un atome d'oxygène et r la distance d'équilibre Cr-O.

On note sur le Tableau IV-3 que R est très proche de 1 pour la forstérite, alors qu'il est très éloigné de l'unité pour l'enstatite. Cet écart ne peut être lié à un problème de qualité des données car les données de luminescence pour l'enstatite dopée en fonction de la température sont nettement meilleures que celles obtenues sur la forstérite. Il semble donc que ce modèle soit trop simplificateur dans le cas de structures complexes ayant des sites octaédriques peu symétriques et très distordus (un seul phonon moyen, splitting des niveaux contribuant à l'élargissement). Ainsi, le module d'incompressibilité K de CrO_6 dans l'enstatite obtenue par cette méthode est très éloigné de celui obtenu précédemment, alors que pour la forstérite les deux valeurs sont comparables.

L'application de la méthode des moments peut être une méthode intéressante dans le cas de systèmes multi-sites de structure assez simple. Cependant, même dans ce cas, les barres d'erreurs sur les différents paramètres ne permettent pas d'obtenir une précision suffisante pour en faire une méthode idéale. Enfin, les résultats obtenus pour la bande de plus bas champ cristallin de la forstérite confirment que les variations du Stokes shift peuvent être négligées, les valeurs de K étant similaires dans les deux approches.

| Echantillon | Domaine de pression | E_0 (cm^{-1}) | S_0 | $\hbar\omega_0$ (cm^{-1}) | $(2S-1) \hbar\omega_0$ (cm^{-1}) | R | Dq_0 (cm^{-1}) | K (SCC) ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) |
|-------------|------------------------|-------------------------------|-----------|---|--|------|--------------------------------|--|
| Enstatite | 0-7 | 12945 | 3.3 (0.5) | 300 (37) | 1680 | 0.4 | 1463 | 94 (30) |
| Forstérite | 0-9 | 11500 | 6.3 (2.6) | 327 (109) | 3835 | 0.97 | 1529 | 142 (18) |

Tableau IV-3 : Modules d'incompressibilité calculés à partir des paramètres du modèle à une seule coordonnée de configuration pour l'enstatite et la forstérite.

A partir des données de dépendance du champ cristallin avec la pression dans les minéraux et les verres, on peut essayer de modéliser l'évolution des coefficients de partage du chrome à haute pression et la comparer aux résultats de pétrologie expérimentale.

Ces évolutions ont été calculées en 0 et 20 GPa pour les différentes phases étudiées (Figure IV-1). Pour cela, nous avons utilisé le champ cristallin moyen des verres et sa dépendance à haute pression obtenue d'après notre étude ($Dq_0 = 15300 \text{ cm}^{-1}$ et $dDq/dP = 130 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). En ce qui concerne les phases cristallines, ces paramètres (Dq_0 et dDq/dP) sont ceux de Langer et al., 1997 pour le spinelle et le pyrope, et nos propres données dans le cas des pyroxènes et de la forstérite.

Tout d'abord, on peut noter sur cette figure que les coefficients de partage à pression ambiante obtenus par ce calcul reproduisent à peu près les coefficients de partage expérimentaux (Figure IV-1 et Figure IV-2):

- K_D spinelle/liquide $\gg 1$. Nos valeurs sont cependant très inférieures aux valeurs expérimentales de l'ordre de 100-200. Mais dans ce cas, on ne peut plus parler de coefficient de partage d'élément trace étant donné la concentration en chrome de la phase minérale.

- K_D pyrope/liquide $\gg 1$, proche de 10, c'est à dire similaire à celui obtenu par pétrologie expérimentale.

- K_D cpx/liquide proche de 1. Ici, nos valeurs sont sous estimées par rapport à la pétrologie, puisque les coefficients généralement obtenus par cette méthode sont de l'ordre de 10.

- K_D forsterite/liquide < 1 . Ici aussi, nos valeurs sont sous estimées par rapport aux expériences d'équilibre qui donnent des K_D compris entre 1 et 10.

A haute pression, notre modèle prédit une diminution faible du coefficient de partage des couples spinelle/liquide et pyrope/liquide. Or, les expériences de Trønnes et al., 1992, montrent une diminution d'environ un ordre de grandeur des K_D grenat/liquide entre 0 et 20 GPa. Par contre, cette diminution s'effectue de façon progressive comme cela est suggéré par notre modèle. De ce fait, nous pensons que la variation des coefficients de partage du chrome entre grenat et liquide est uniquement induite par une compressibilité différente des liaisons Cr-O dans les grenats et dans les verres.

Pour les pyroxènes (site non-compensé) et la forstérite (site compensé par Al^{3+} en site tétraédrique), nous avons obtenu une augmentation progressive et assez faible des coefficients de partage avec la pression. Ces prédictions sont en total désaccord avec ceux de pétrologie expérimentale qui suggèrent une forte diminution des K_D cpx/liquide et forstérite/liquide entre 0 et 5 GPa, puis une stabilisation pour des pressions supérieures. Ces évolutions sont donc

incompatibles avec une simple différence de compressibilité des liaisons Cr-O entre minéral et liquide. On ne peut alors expliquer ces évolutions que par un changement structural du liquide ou par une modification du mécanisme de substitution du chrome à haute pression. Si une modification structurale du liquide était en cause, nous devrions observer une forte décroissance des coefficients de partage du couple grenat/liquide entre 0 et 5 GPa. Il n'en est rien, puisque ces coefficients décroissent progressivement (Figure IV-2). Il nous apparaît donc plus plausible d'expliquer l'évolution des coefficients de partage des pyroxènes et de la forstérite à haute pression par un changement du type de substitution du chrome.

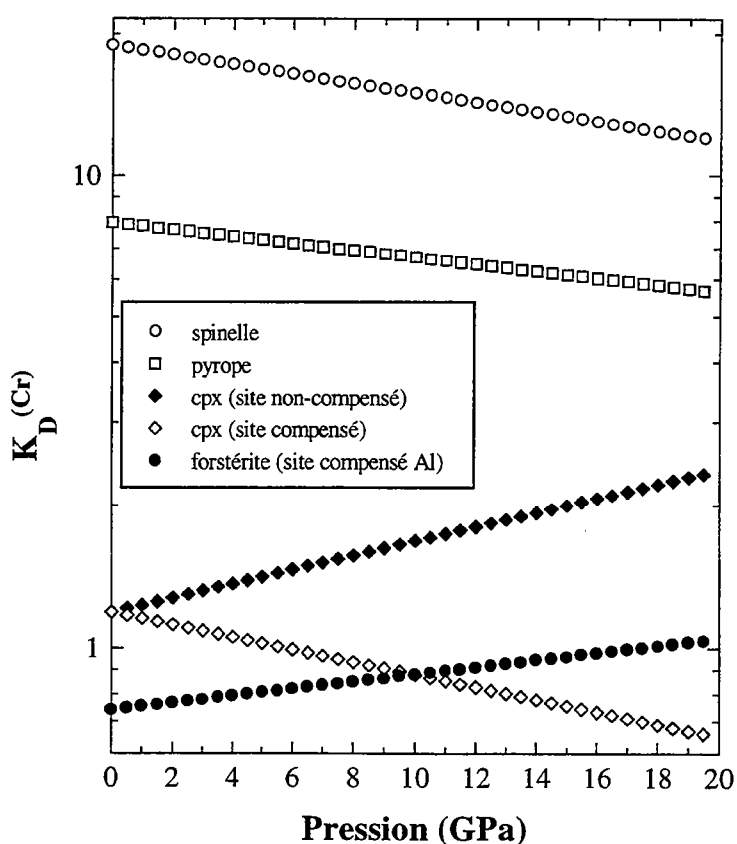


Figure IV-1 : Evolution des coefficients de partage minéral-liquide avec la pression recalculée à partir de la dépendance du champ cristallin ($T=2000$ K).

Or, les expériences de Trønes et al., 1992, ont été conduites dans un système de composition chimique simple (CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , SiO_2). Ainsi, lors de ces expériences d'équilibre, il n'existe qu'une seule possibilité de compensation de charge lors de l'incorporation de Cr^{3+} dans les pyroxènes et l'olivine, consistant à l'incorporation d'aluminium en site tétraédrique. D'autre part, le rayon de Al^{3+} en coordinence 4 étant plus grand que le rayon de Si^{4+} en coordinence 4 ($r(\text{Al}^{3+}) = 39$ pm ; $r(\text{Si}^{4+}) = 26$ pm), la substitution d'aluminium à la place

de silicium dans les tétraèdres doit être défavorisée lorsque la pression augmente, puisqu'elle entraîne une augmentation de volume. En conséquence, l'incorporation de Cr^{3+} dans les phases minérales comme les pyroxènes et l'olivine est de plus en plus difficile lorsque la pression augmente, puisque ce type de compensation est de plus en plus difficile. L'évolution des coefficients de partage pyroxènes/liquide et olivine/liquide obtenus par Trønnes et al., 1992, s'explique alors par le type de compensation imposé par la composition chimique de départ.

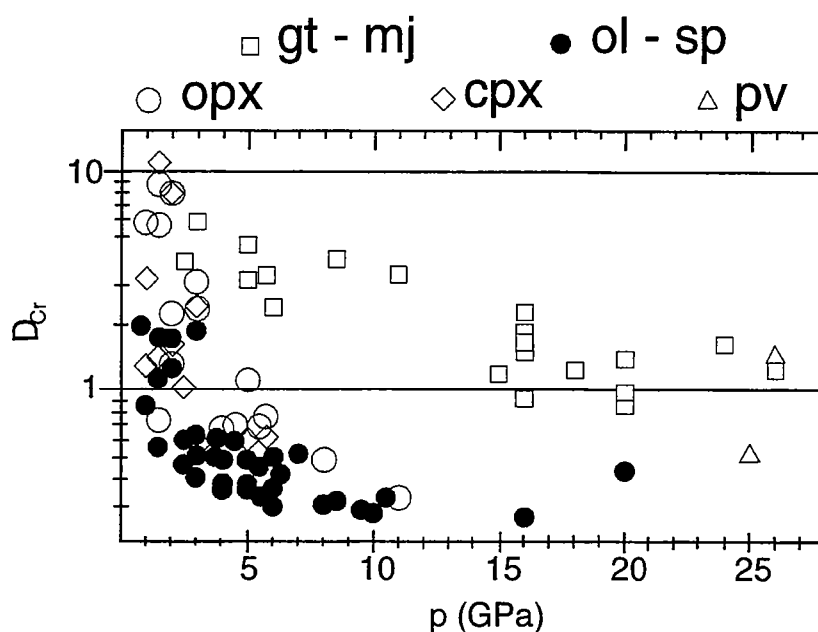


Figure IV-2 : Evolution des coefficients de partage avec la pression obtenus par expériences d'équilibre à haute pression - haute température par Trønnes et al., 1992.

Il s'avère donc que dans le cas de substitution sans compensation de charge du type $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, les coefficients de partage minéral/liquide sont effectivement contrôlés au premier ordre par la différence du champ cristallin entre minéral et liquide. Dans les systèmes pour lesquels l'incorporation d'un élément trace trivalent nécessite une compensation locale des charges, les coefficients de partage seront fortement dépendant du type de compensation possible, c'est à dire de la nature des cations disponibles pour assurer l'électroneutralité. En particulier, la forte décroissance des coefficients de partage du chrome dans la forstérite et les pyroxènes, observée par Trønnes et al., 1992, peut sans doute s'expliquer par la difficulté d'incorporer de l'aluminium en site tétraédrique lorsque la pression augmente.

Par contre, dans les systèmes naturels, la compensation de charge peut s'effectuer par l'incorporation d'un cation monovalent à la place d'un cation divalent, comme par exemple $\text{Cr}^{3+} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mg}^{2+}$. En particulier, cette substitution est sans doute largement favorisée dans les

pyroxènes, puisqu'il existe un terme naturel de composition $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, l'ureyite. Par la suite, il conviendrait donc de tester cette hypothèse en suivant l'évolution des coefficients de partage expérimentaux du Cr^{3+} à haute pression, pour les couples olivine/liquide et pyroxènes/liquide dans un système contenant du sodium.

En ce qui concerne l'évolution structurale de l'octaèdre CrO_6 , nous avons reporté dans le Tableau IV-4, les modules d'incompressibilité des octaèdres CrO_6 obtenus par spectroscopie optique ainsi que les modules d'incompressibilité des phases hôtes. Il apparaît d'après ce tableau, que les modules d'incompressibilité du polyèdre sont toujours supérieurs à ceux de la phase. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de Hazen & Finger, 1979 selon laquelle le module d'incompressibilité d'une phase est toujours inférieure ou égale à celle des polyèdres qui la composent. Ceci tient au fait que la compression du minéral peut être accommodée, soit par compression des polyèdres (compression des liaisons métal-oxygène), soit par l'inclinaison des polyèdres (compression oxygène-oxygène). Ainsi, dans le cas d'un octaèdre CrO_6 non-compensé (pyroxènes, grenat, rubis, spinelle) ou compensé par un cation compensateur adjacent (forstérite), le rapport $K_{\text{polyèdre}} / K_{\text{phase}}$ est compris entre 1.1 et 1.6, alors que dans le cas d'un site compensé par la présence d'une lacune adjacente et des verres, ce rapport est nettement supérieur à 2.

Pour ce qui est des verres, nous pensons que la forte valeur de ce rapport résulte de la compressibilité préférentielle des autres polyèdres par rapport à CrO_6 et surtout de la possibilité d'inclinaisons des différents polyèdres constitutifs. Dans, le cas des sites compensés par une lacune, dans les pyroxènes, ce rapport supérieur à 2 indique alors que l'octaèdre CrO_6 est très peu compressible, la lacune accommodant majoritairement la diminution de volume.

En conclusion, nous avons montré que l'émission du type ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ peut être utilisée pour le calcul de paramètres thermodynamiques, tel que Dq et $K(\text{CrO}_6)$ et que les résultats ainsi obtenus sont cohérents avec ceux acquis par spectroscopie d'absorption. Néanmoins, étant donnée la difficulté de discriminer la contribution de plusieurs bandes larges dans les systèmes multi-sites, il conviendrait d'envisager des expériences complémentaires du type luminescence en temps résolu ou spectroscopie d'excitation. D'autre part, l'étude systématique de l'influence de la compensation de charge sur la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ devrait apporter des informations d'importance pour suivre les coefficients de partage dans les minéraux de basse

pression. Enfin, les caractéristiques intrinsèques aux transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (bandes larges, superposition des plusieurs bandes, superposition avec les sidebandes, effet de polarisation,...) font qu'il est assez difficiles d'obtenir des données d'excellente qualité sur une large gamme de pression. Il en résulte des barres d'erreurs importantes lors du calcul des paramètres thermodynamiques associés.

| Phases | Type de site | K (CrO ₆) | K (phase) | K (CrO ₆) / K (phase) |
|-------------|--|-----------------------|-----------|--------------------------------------|
| Enstatite | site M non-compensé | 149 | 111 a) | 1.34 |
| | site M compensé par une lacune adjacente | 260 | | 2.34 |
| Diopside | site M non-compensé | 140 | 114 b) | 1.23 |
| | site M compensé par une lacune adjacente | 276 | | 2.42 |
| Forstérite | site M compensé par un Al ³⁺ adjacent | 154 | 123 c) | 1.25 |
| Verres | | 150-210 | < 40 d) | > 4 |
| Rubis e) | site Al | 298 | 257 | 1.16 |
| Pyrope e) | site Al | 275 | 175 | 1.57 |
| Spinelle e) | site Al | 312 | 197 | 1.58 |

Tableau IV-4 : Modules d'incompressibilité du polyèdre CrO₆ comparés aux modules d'incompressibilité des phases étudiées.

a) Angel & Hugh-Jones, 1994

b) Levien & Prewitt, 1981

c) Kudoh & Takeuchi, 1985

d) les quelques valeurs existantes de module d'incompressibilité des verres sont comprises entre 20 et 40 GPa (e.g. K(SiO₂-verre) = 38 GPa (Wang et al., 1992))

e) Langer et al., 1997

Comme nous l'avons déjà remarqué, les transitions du type ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ montrent au contraire des variations beaucoup plus faibles et la meilleure résolution de ces raies permet une grande précision des mesures de l'évolution à haute pression. Nous allons donc, dans le paragraphe suivant, examiner les possibilités d'obtention de ces paramètres thermodynamiques à partir de ces transitions, dans le but de préciser les tendances mises en évidence.

IV.2.1.2. - Evolution à haute pression des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

L'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ se distingue dans tous les solides par un "red shift" lors de la compression, *i.e.* une variation d'énergie négative avec la pression (Tableau IV-5). Plusieurs remarques méritent d'être signalées lors de l'examen de ce tableau. Premièrement, on note une différence importante entre les variations d'énergie observées dans les verres et les minéraux, les valeurs obtenues pour les verres étant deux à trois fois supérieures à celles obtenues sur les phases cristallines. Il n'y a donc pas de correspondance simple entre la variation d'énergie de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (ces variations étant du même ordre de grandeur dans les verres et les phases cristallines) décrites précédemment et la variation d'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

| Minéral | Pression (GPa) | $(R1)_0$ (cm^{-1}) | $d(R1)/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) | $(R2)_0$ (cm^{-1}) | $d(R2)/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) | $({}^2E)_0$ (cm^{-1}) | $d({}^2E)/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) |
|---|-------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| Spinelles | 0-10 / CD | 14582 | -7.1 (0.8) | 14589 | -7.2 (0.07) | 14586 | -7.2 (0.07) |
| Pyrope | 0-10 / CD | 14558 | -4.2 (0.05) | 14622 | -5.1 (0.06) | 14590 | -4.7 (0.05) |
| Mj ₇₂ | 0-10 / C | 14531 | -3.1 (0.11) | 14600 | -4.2 (0.08) | 14565 | -3.6 (0.09) |
| Mj ₁₀₀ (Si) | 0-10 / CD | 14423 | -3.1 (0.09) | 14533 | -5.2 (0.05) | 14478 | -4.2 (0.16) |
| Mj ₁₀₀ (Mg) | 0-10 / CD | 14589 | -3.4 (0.13) | 14659 | -4.1 (0.12) | 14624 | -3.8 (0.12) |
| Ilménite (Si) | 0-10 / CD | 14102 | -7.7 (0.10) | 14173 | -7.4 (0.11) | 14137 | -7.5 (0.10) |
| Ilménite (Mg) | 0-10 / CD | 14181 | -3.8 (0.16) | 14251 | -3.6 (0.24) | 14216 | -3.7 (0.17) |
| Pérovskite | 0-10 / CD | 14000 | -7.8 (0.08) | 14074 | -7.0 (0.06) | 14037 | -7.4 (0.07) |
| Pérovskite-Al | 0-10 / CD | 14003 | -8.3 (0.29) | 14073 | -8.3 (0.24) | 14038 | -8.3 (0.25) |
| Enstatite | 3-9 / CD | 14629 | -5.8 (0.36) | 14676 | -4.8 (0.25) | 14653 | -5.3 (0.29) |
| Forstérite (M1) | 2-10 / CD | 14404 | -11.1 (0.30) | 14607 | -8.4 (0.12) | 14508 | -10.1 (0.17) |
| Forstérite (M2) | 4-10 / CD | 14332 | -8.2 (0.52) | 14553 | -8.1 (0.48) | 14393 | -8.1 (0.37) |
| Forstérite (M-Al) | 10-20 / CD | - | - | - | - | 14667 | -7.3 (0.36) |
| N ₁₄ S ₈₆ | 2-10 / C | - | - | - | - | 14701 | -16.3 (0.4) |
| N ₁₆ S ₈₄ | 5-11 / C | - | - | - | - | 14729 | -21.2 (0.8) |
| N ₂₀ C ₂₀ S ₆₀ | 7-16 / C | - | - | - | - | 14590 | -12.5 (0.2) |
| C ₄₀ S ₆₀ | 5-10 / C | - | - | - | - | 14540 | -16.7 (1.7) |

Tableau IV-5 : Evolution de l'énergie des raies R1 et R2 et de l'énergie moyenne de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ à haute pression.

(a) : Domaine de pression sur lequel ont été ajustés les points expérimentaux. C - compression ; D - décompression

Deuxièmement, dans les minéraux dans lesquels plusieurs sites ont été identifiés (forstérite, ilménite), les variations d'énergie associées à chacun des sites ne sont pas identiques. Ceci

implique que ces variations d'énergies ne sont pas relatives à une propriété cristallographique de la phase, mais bien à une propriété du site d'accueil du chrome.

Si on examine l'expression analytique de l'énergie de ce niveau (Tableau I-1), la seule façon d'expliquer ce comportement implique une diminution des paramètres de covalence B et C . En effet, si on tient compte uniquement de la variation positive de Dq avec la pression, l'énergie de cette transition devrait croître (Figure IV-3). Il est donc indispensable, si on veut modéliser ces variations, de tenir compte de la variation des paramètres de covalence avec la pression.

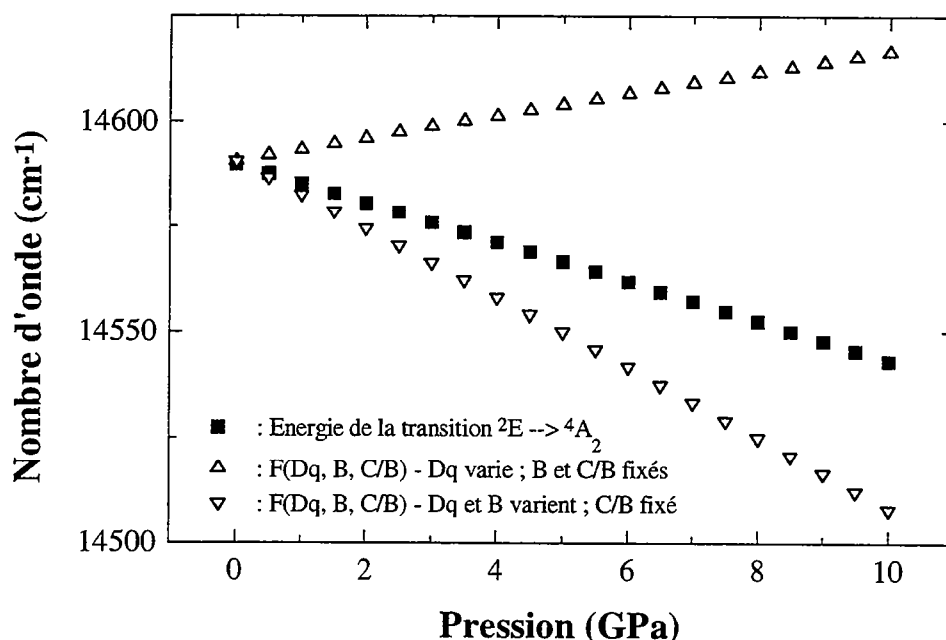


Figure IV-3 : Calcul de la variation d'énergie de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ avec la pression à partir de son expression analytique en faisant varier B et Dq , et comparaison avec la variation obtenue dans le cas du pyrope.

Les paramètres B et Dq ainsi que la variation $d(Dq)/dP$ utilisés pour le calcul sont ceux obtenus par spectroscopie d'absorption (Langer et al., 1997). Le rapport C/B est fixé à 4.93 afin de reproduire les résultats de pression ambiante. Enfin, la variation de B avec la pression est ici de $0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Le problème qui se pose alors consiste à décrire analytiquement ces variations de covalence en termes de propriétés des liaisons. La première difficulté qui se présente réside dans le calcul des paramètres de covalence B et C en conditions ambiantes. Nous avons vu que l'analyse des spectres d'absorption optique permet d'obtenir une valeur de Dq à partir de la position de la bande ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. De la même manière, comme l'énergie de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ est reliée à Dq et B (cf. § I.3.2), il est possible de calculer le paramètre de Racah B .

Connaissant Dq et B , le paramètre C est accessible à partir de l'énergie de transitions telles que $^4A_2 \rightarrow ^2E$ (absorption ou émission) ou $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ (absorption). Cependant, cette méthode conduit à une imprécision notable sur ces paramètres de Racah.

L'étude de l'évolution de B en fonction de la pression effectuée par cette méthode montre que la variation de B est très faible, inférieure à $1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Abu-Eid & Burns, 1976 ; Langer et al., 1997). Cependant, une fois de plus, l'imprécision de ces résultats, ne permet pas de s'en servir pour modéliser l'évolution de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$.

Une méthode alors envisagée pour modéliser l'évolution du niveau 2E à haute pression consiste à considérer que la variation d'énergie de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ ne dépend que de l'expansion radiale des fonctions d'onde associées. En d'autre termes, ceci signifie que la variation d'énergie du niveau 2E , *i.e.* la diminution de covalence, est uniquement liée à l'expansion du nuage électronique en fonction de la pression (Ma et al., 1986). On peut alors définir une fonction d'expansion $\phi(\beta)$ qui est une fonction du rapport de compression linéaire $\beta=R/R_0$, avec R_0 et R , les distances inter-atomiques à pression ambiante et à haute pression. De cette façon, on obtient une relation

$$\frac{E}{E_0} = \frac{F^k}{F_0^k} = \phi(\beta) \quad (\text{Eq. IV-19})$$

D'autre part, l'équation de Murnaghan relie le rapport β au module d'incompressibilité K et à sa dérivée K' , d'après l'équation suivante :

$$\beta = \left[1 + \left(\frac{K'}{K} \right) P \right]^{-\frac{1}{3K'}} \quad (\text{Eq. IV-20})$$

A basse pression, lorsque $dE \ll E$, un développement limité au premier ordre de β et de $\phi(\beta)$ permet d'écrire,

$$\ln(\beta) \cong -\frac{1}{3K} P \quad (\text{Eq. IV-21})$$

et

$$\ln(\phi(\beta)) \cong \frac{\alpha P}{E_0} \quad (\text{Eq. IV-22})$$

avec la dépendance linéaire de l'énergie de la transition avec la pression : $E_P = E_0 + \alpha P$

D'où :

$$\phi(\beta) \cong \beta^{S_0} \quad (\text{Eq. IV-23})$$

avec

$$\frac{\ln(\phi(\beta))}{\ln(\beta)} \cong -\frac{3\alpha K}{E_0} = S_0 \quad (\text{Eq. IV-24})$$

Ce modèle paraît donc *a priori* intéressant car il permettrait d'obtenir, à partir de la pente $d(^2E)/dP$ sur une gamme de pression modérée, une valeur d'incompressibilité. Cependant, Ma et al., 1986 ont appliqué ce modèle au rubis en supposant que la variation d'énergie de la transition dépend de l'incompressibilité du cristal, et non, du site CrO_6 . Cette hypothèse nous paraît tout à fait inadaptée puisque, comme nous l'avons vu plus haut, la pente $d(^2E)/dP$ varie fortement d'un site à l'autre dans une même structure. Il serait donc plus approprié de considérer que la variation d'énergie de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ dépend des propriétés élastiques de la liaison Cr-O du site, propriétés qui nous intéressent pour calculer l'évolution de Dq à haute pression.

D'autre part, lorsque l'on exprime la variation d'énergie de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ en fonction de S_0 :

$$\frac{E}{E_0} = \left(1 + \frac{K' P}{K}\right)^{-\frac{\alpha K}{E_0 K'}} \quad (\text{Eq. IV-25})$$

il apparaît trivial que cette variation dépend très peu de la valeur de K et tend à converger vers les valeurs expérimentales pour des valeurs de K très élevées. L'accord trouvé par Ma et al., 1986 avec les données de luminescence semble donc pour le moins fortuit, et il est peu réaliste de tenter d'ajuster une valeur de K à partir des données expérimentales en utilisant cette relation. Une autre approche consiste à tester "l'universalité" du paramètre S_0 à partir des données disponibles pour les différents minéraux. Nous avons donc calculé la valeur de S_0 dans

cinq phases minérales (Tableau IV-6) à partir de $(^2E)_0$ et $d(^2E)/dP$ du Tableau IV-5 et des valeurs de K du Tableau IV-4. Les fortes variations obtenues ne peuvent être attribuées aux barres d'erreurs sur K , et indiquent donc qu'il n'existe pas une valeur unique de S_0 , ce qui rend impossible la détermination de l'incompressibilité du site par ce type d'approche. On peut toutefois noter que les valeurs de S_0 sont similaires pour les deux oxydes (0.46) alors qu'elles sont plutôt voisines de 0.2 pour les silicates. Cela tend à indiquer que l'énergie des transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$ et leur variation avec la pression est influencée par la nature des seconds voisins, en l'occurrence le silicium, ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où les paramètres de covalence de la liaison Cr-O doivent être sensibles à la présence de liaisons covalentes Si-O adjacentes.

| Phases minérales (site) | $(^2E)_0$ (cm ⁻¹) | $d(^2E)/dP = \alpha$ (cm ⁻¹ /GPa) | K (CrO ₆) (GPa) | S_0 |
|----------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|---------------|
| Rubis | 14420 | -7.4 | 298 (44) | 0.459 (0.066) |
| Spinnelle | 14586 | -7.2 | 312 (48) | 0.462 (0.071) |
| Pyrope | 14590 | -4.7 | 275 (45) | 0.206 (0.016) |
| Enstatite (M non compensé) | 14653 | -5.3 | 149 (30)* | 0.162 (0.033) |
| Forstérite (M compensé Al) | 14667 | -7.3 | 154 (30)* | 0.230 (0.045) |

Tableau IV-6 : Résultats du calcul de S_0 pour différentes transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$.

* : nous avons volontairement introduit une erreur importante pour ces sites (20%) afin de voir le comportement sur S_0 .

L'exploration de la voie consistant à obtenir les paramètres thermodynamiques du site d'accueil du chrome à partir de l'évolution des énergies de transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ nous mène donc à une impasse. Tant qu'une expression fiable de l'énergie de ces transitions ne sera pas proposée et vérifiée dans différentes phases, il ne sera pas possible d'obtenir des informations thermodynamiques à partir de l'étude de ces transitions. Il n'en reste pas moins que ces transitions demeurent très utiles à la description des sites d'accueil du chrome que ce soit en terme d'identification des sites, de désordre local autour de ces sites ou encore d'évolution de la distorsion à haute pression.

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

V. - Conclusion générale

La mise au point de nouvelles méthodes de caractérisation des éléments traces dans des conditions de pression et de température extrêmes doit permettre de préciser les phénomènes microscopiques qui participent à l'incorporation de ces éléments dans les phases du manteau. L'objectif de telles méthodes est i) de fournir des informations précises sur la distribution et l'environnement de ces éléments, ii) d'estimer l'influence des paramètres pression-température-composition chimique, et iii) d'évaluer l'énergie de la substitution. Ces données sont en effet indispensables lorsque l'on souhaite contraindre correctement les modélisations et simulations numériques des coefficients de partage qui se développent dans le but de tester la validité des différents modèles d'évolution géochimique du manteau.

Parmi les méthodes spectroscopiques envisagées, la spectroscopie de luminescence peut s'avérer fort séduisante.

La luminescence est un phénomène d'émission lumineuse lié à la désexcitation des électrons externes d'un élément de transition. Les transitions électroniques entre niveaux d'énergie qui permettent cette désexcitation, et donc l'émission, sont très sensibles aux propriétés cristallochimiques de l'ion étudié. Ainsi, l'analyse de la luminescence permet d'avoir accès aux niveaux d'énergie de l'ion étudié, à partir desquels il est possible de remonter aux propriétés thermodynamiques de cet élément dans une structure.

Cette étude s'inscrit donc comme une tentative d'application de la spectroscopie de luminescence à des problèmes géologiques, en essayant de comprendre les phénomènes microscopiques qui contrôlent le comportement géochimique des éléments traces.

Mécanismes de substitution

L'assignation des spectres de luminescence permet d'identifier les différents sites d'accueil du chrome et de proposer des mécanismes de substitution rendant possible l'incorporation de chrome. Ce type d'information est difficilement accessible par d'autres méthodes spectroscopiques. Par exemple, la spectroscopie d'absorption n'autorise pas une telle résolution et de ce fait, ne permet pas de distinguer la contribution de plusieurs sites. De plus, la luminescence apporte une information locale et sélective par rapport aux spectroscopies d'absorption X (EXAFS et XANES) qui fournissent une information moyennée sur tous les sites. Enfin, cette méthode se distingue par son application relativement aisée à haute pression et sa capacité à étudier des teneurs en éléments traces très faibles (de l'ordre du ppm).

Au cours de ce travail, nous nous sommes ainsi intéressés à la luminescence d'un élément spécifique, le chrome trivalent, dans différents minéraux du manteau et dans des verres de composition simple. L'étude menée sur ces échantillons synthétiques, en conditions ambiantes et en fonction de la température apporte un certain nombre d'informations quant à l'incorporation du chrome dans ces phases et aux mécanismes de substitution accompagnant cette incorporation. Tout d'abord, la signature émissive du chrome dans toutes les phases étudiées témoigne de la présence majoritaire de chrome trivalent dans les sites octaédriques.

Dans les pyroxènes et l'olivine, nous avons mis en évidence plusieurs sites d'accueil du chrome. Les caractéristiques spectroscopiques du Cr^{3+} dans ces différents sites montrent que c'est le type de compensation électrostatique accompagnant l'incorporation d'un élément trace trivalent à la place d'un élément divalent qui contrôle les différences de champ cristallin observées. De ce fait, les coefficients de partage et leur évolution à haute pression - haute température seront fortement dépendants de la nature des cations assurant l'équilibre électrostatique.

Dans les grenats de la série pyrope-majorite, le mécanisme d'incorporation de Cr^{3+} dépend de la présence d'aluminium en site octaédrique. En effet, la luminescence des grenats alumineux indique que Cr^{3+} n'occupe qu'un seul site par remplacement d' Al^{3+} . Au contraire, dans la majorite pure (sans Al^{3+}), le chrome entre dans les sites octaédriques à la faveur d'une substitution couplée de Mg et Si. Ainsi, le partage d'éléments trivalents, tel que le chrome, entre liquide et grenats majoritiques sera contrôlé au premier ordre par la teneur en aluminium

de ces grenats. Par ailleurs, nous avons montré que la largeur des raies ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ dépend fortement du désordre existant autour de l'ion étudié. Cette méthode pourrait ainsi être utilisée pour déterminer l'ordre à courte distance dans les phases cristallines.

Enfin, les verres se distinguent par une distribution des sites d'accueil du chrome dont la largeur est très dépendante de la composition chimique. Ainsi, la largeur de cette distribution peut être doublée selon le cation modificateur ($Na \rightarrow Mg$) présent dans le verre. Par contre, l'énergie du champ cristallin moyen du Cr^{3+} dans ces phases amorphes n'évolue pas significativement lorsque l'on change le cation modificateur majoritaire ou le degré de la polymérisation.

Evolution à haute pression

L'exploitation de nos résultats de haute pression conduit à deux types d'informations essentielles. Premièrement, d'un point de vue structural, nous avons pu suivre l'évolution de la distorsion des sites d'accueil du Cr^{3+} possédant un fort champ cristallin. Deuxièmement, d'un point de vue cristalochimique, l'évolution des niveaux d'énergie de Cr^{3+} en fonction de la pression est obtenue. Ces évolutions à haute pression indiquent que les paramètres dont dépendent les niveaux d'énergie du chrome sont liés aux propriétés cristalochimiques de l'octaèdre CrO_6 , *i.e.* des liaisons Cr-O dans la phase hôte. L'évolution des niveaux d'énergie est ainsi compatible avec une simple compression des liaisons Cr-O.

Dans le cas de transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, nous avons évalué l'évolution du champ cristallin du chrome et nous l'avons utilisée pour modéliser l'évolution des coefficients de partage à haute pression. La prédiction obtenue montre que la diminution des coefficients de partage observée lors d'expériences d'équilibre entre grenats et liquide à haute pression, s'explique par une différence de compressibilité des liaisons Cr-O dans les liquides et dans les grenats. Nous suggérons, d'autre part, que les anomalies de comportement entre ces expériences et notre modélisation dans les systèmes tels que pyroxènes/liquide et olivine/liquide, tiennent au fait que les mécanismes de compensation de charge diffèrent. En particulier, dans les expériences de Trønnes et al., 1992, seule une compensation électrostatique par l'aluminium est possible. Ceci pourrait expliquer la diminution brutale des coefficients de partage observée, puisque l'incorporation d'aluminium doit être bloquée à haute pression. Par la suite, il nous semble

indispensable de tester l'influence de différents cations assurant l'équilibre électrostatique sur le partage du chrome et sur ses niveaux d'énergie.

Cependant, la précision obtenue sur ces évolutions étant assez faible, il nous a paru intéressant de contraindre ces paramètres en utilisant l'évolution des transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Nous nous sommes donc efforcés de trouver une relation entre l'énergie des niveaux 2E et les paramètres thermodynamiques des liaisons Cr-O. Malheureusement, l'information contenue dans l'évolution des transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ n'a pu, ici, être reliée à l'évolution de ces paramètres. Le développement futur de modèles simples décrivant l'évolution de ces transitions devrait permettre d'obtenir des informations locales et une estimation précise de ces paramètres.

Perspectives

Dans la continuité de notre étude, de nombreuses perspectives de recherche apparaissent. Avant tout, un développement méthodologique est nécessaire. En effet, l'information contenue dans les spectres de luminescence n'a pu être exploitée au maximum de ses possibilités en raison de limitations techniques. Ici, le point crucial est l'amélioration de la sélectivité de l'information en présence de plusieurs sites.

Ainsi, dans le cas des sites de champ fort, des expériences de luminescence à haute pression et basse température devraient permettre de mieux suivre l'évolution des niveaux d'énergie, en réduisant la contribution des structures vibroniques associées à ces transitions.

Par ailleurs, la spectroscopie de luminescence en temps résolu permet d'identifier la contribution de sites différents, en sélectionnant des niveaux d'énergie de temps de vie différents. Son application à haute pression conduirait à une sélectivité encore accrue autorisant l'acquisition distincte des transitions de champ fort et de champ faible.

De plus, la combinaison des deux méthodes, luminescence résolue dans le temps à haute pression et basse température, serait une technique adéquate à l'étude des minéraux dans lesquels Cr^{3+} se distribue dans plusieurs sites de champ faible (olivine, pyroxènes), puisqu'il serait ainsi possible de suivre la transition zéro-phonon ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ de chaque site, dont l'énergie est directement égale à l'énergie du champ cristallin.

Enfin, l'étude du désordre local, dont on a vu qu'il entraînait une augmentation de la largeur des raies ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (grenats, pérovskites, verres), peut s'effectuer par "Fluorescence

Line Narrowing". En effet, cette technique, qui consiste à exciter sélectivement un niveau d'énergie d'un site de la distribution en utilisant un laser accordable, permet de s'abstenir de l'élargissement inhomogène. Cette méthode, déjà mise en œuvre pour l'étude de la distribution de site dans les verres, pourrait être appliquée aux phases cristallines dans le but de quantifier l'intensité du désordre local.

Par dessus tout, la spectroscopie d'excitation est la méthode qui nous paraît la plus intéressante à développer ultérieurement. Celle-ci permet en effet, d'obtenir un spectre d'absorption (en fait, les niveaux d'énergie qui participent à la désexcitation) pour chacun des sites d'accueil d'une structure. Il serait alors possible de suivre l'évolution des paramètres du champ cristallin Dq et B , en fonction de la pression et de la température, et donc, d'estimer directement la variation du champ cristallin et de la covalence des liaisons.

Les tests que nous avons effectués, parallèlement à l'étude du chrome, soulignent les capacités de la luminescence pour l'analyse d'autres éléments de transitions. En effet, mise à part l'étude d'autres éléments de la première série de transitions tels que Mn^{2+} ou Fe^{3+} , cette méthode permet le traçage d'éléments de la série des lanthanides. Par ailleurs, les ions de terres rares trivalents sont très faiblement perturbés par le champ cristallin. En conséquence, les variations d'énergie des niveaux électroniques de ces ions, directement mesurables par spectroscopie de luminescence, sont très faibles. Il est ainsi possible d'obtenir une mesure très précise de la distorsion des sites d'accueil de ces éléments traces.

Enfin, les actinides sont aussi des éléments luminescents. En particulier, de nombreux ions et groupements basés sur l'uranium (U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} , U^{6+}) peuvent être étudiés par spectroscopie de luminescence. L'apport de la luminescence pourrait alors être fort intéressant, non seulement dans l'étude de la spéciation de cet élément en milieu géologique, mais aussi dans des problématiques plus appliquées, telles que la stabilisation d'éléments nocifs des déchets nucléaires et industriels.

Ainsi, la spectroscopie de luminescence, dont l'éventail des applications s'élargit aujourd'hui à des domaines autres que celui de la physique du solide, offre des possibilités certaines d'utilisation dans les différentes branches intéressant la minéralogie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Abu-Eid, R.M., & Burns, R.G. (1976) The effect of pressure on the degree of covalency of the cation-oxygen bond in minerals. *American Mineralogist*, 61(5-6), 391-397.
- Agee, B.B. (1993) High-pressure melting of carbonaceous chondrite. *Journal of Geophysical Research*, 98(E3), 5419-5426.
- Ali, A.E., Barbin, V., Calas, G., Cervelle, B., Ramseyer, K., & Bouroulec, J. (1993) Mn^{2+} activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite: quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL spectroscopy. *Chemical Geology*, 104, 189-202.
- Andrews, L.J., Lempicki, A., & McCollum, B.C. (1981) Spectroscopy and photokinetics of chromium(III) in glass. *Journal of Chemical Physics*, 74(10), 5526-5538.
- Andrews, L.J., Lempicki, A., McCollum, B.C., & Giunta, C.J. (1986) Thermal quenching of chromium photoluminescence in ordered perovskites. I. Temperature dependence of spectra and lifetimes. *Physical Review B*, 34(4), 2735-2740.
- Angel, R.J., Finger, L.W., Hazen, R.M., Kanzaki, M., Weidner, D.J., Liebermann, R.C., & Veblen, D.R. (1989) Structure and twinning of single-crystal $MgSiO_3$ garnet synthesised at 17 GPa and 1800°C. *American Mineralogist*, 74, 509-512.
- Angel, R.J., & Hugh-Jones, D.A. (1994) Equations of state and thermodynamic properties of enstatite pyroxenes. *Journal of Geophysical Research*, 99(B10), 19777-19783.
- Benstock, E.J., Buseck, P.R., & Steele, I.M. (1997) Cathodoluminescence of meteoritic and synthetic forsterite at 296 and 77 K using TEM. *American Mineralogist*, 82, 310-315.
- Brawer, S.A., & White, W.B. (1977) Optical properties of trivalent chromium in silicate glasses: a study of energy levels in the crossing region. *Journal of Chemical Physics*, 67(5), 2043-2055.
- Burns, G., Geiss, E.A., Jenkins, B.A., & Nathan, M.I. (1965) Cr^{3+} fluorescence in garnets and other crystals. *Physical Review*, 139(5A), 1687-1693.

- Burns, R.G. (1993) Mineralogical applications of Crystal Field Theory - Second edition. 551 p. Cambridge University Press, Cambridge.
- Calas, G. (1988) Electron paramagnetic resonance. In F.C. Hawthorne, Ed. Spectroscopic methods in mineralogy and geology, 18, p. 513-571. Mineralogical Society of America.
- Calas, G., & Petiau, J. (1983) Structure of oxide glasses : spectroscopic studies of local order and crystallochemistry. Geochemical implications. Bulletin de Minéralogie, 106(1-2), 33-55.
- Carroll, J.C.G., McMurtry, S.M., Corish, J., & Henderson, B. (1985) Exchange interactions between Cr^{3+} ions in magnesium oxide: II. Electron spin resonance spectra. Journal of Physics C: Solid State Physics, 18(34), 6409-6418.
- Castelli, F., & Forster, L.S. (1975) Fluorescence (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) and phosphorescence (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) in MgO: Cr^{3+} . Physical Review B, 11(2), 920-928.
- Cervelle, B., Coutures, J.-P., Malezieux, J.-M., & Piriou, B. (1984) Cristallochimie des chromites: études sur des produits de synthèse du système $\text{Mg(Al,Cr)}_2\text{O}_4$. Bulletin de Minéralogie, 107, 627-634.
- Chopelas, A., & Boehler, R. (1992) Raman spectroscopy of MgSiO_3 phases synthesized in a CO_2 laser heated diamond anvil cell: perovskite and clinopyroxene. In Y. Syono, & M. Manghnani, Eds. High-pressure research: application to Earth and planetary sciences, 67, p. 101-108. American Geophysical Union, Washington D. C.
- Chopelas, A., & Hofmeister, A.M. (1991) Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl_2O_4 to over 200 kbar. Physics and Chemistry of Minerals, 18, 279-293.
- Czaja, M., & Mazurak, Z. (1993) Vibrational structure of luminescence spectrum of Cr^{3+} in MgAl_2O_4 . Physics and Chemistry of Minerals, 20(2), 120-122.
- Czaja, M., Mazurak, Z., & Dance, J.M. (1991) Spectroscopy of high ligand-field Cr^{3+} in MgAl_2O_4 : Cr^{3+} : Mn^{2+} natural spinel. The Second International School ESTE, p. 319-322. World Scientific, Singapour, Karpacz, Poland.
- DeBarros, C.L.M., Sosman, L.P., Barthelm, R.B., & Abritta, T. (1994) Luminescence of LiGaTiO_4 : Cr^{3+} . Physica Status Solidi (a), 144, K49-K51.
- Dolan, J.F., Kappers, L.A., & Bartram, R.H. (1986) Pressure and temperature dependence of chromium in K_2NaGaF_6 : Cr^{3+} . Physical Review B, 33(10), 7339-7341.

- Dolan, J.F., Rinzler, A.G., Kappers, L.A., & Bartram, R.H. (1992) Pressure and temperature dependence of chromium photoluminescence spectra in fluoride elpasolites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(7), 905-912.
- Drake, M.J., McFarlane, E.A., Gasparik, T., & Rubie, D.C. (1993) Mg-perovskite/silicate melt and majorite garnet/silicate melt partition coefficient in the system CaO-MgO-SiO₂ at high temperatures and pressures. *Journal of Geophysical Research*, 98(E3), 5427-5432.
- Duclos, S.J., Vohra, Y.K., & Ruoff, A.L. (1990) Pressure dependence of the ⁴T₂ and ⁴T₁ absorption bands of ruby to 35 GPa. *Physical Review B*, 41(8), 5372-5381.
- Fairbank, W.M., & Lauminzer, G.K. (1973) Tetragonal-field splitting of the levels in MgO : Cr³⁺. *Physical Review B*, 7(1), 500-510.
- Galanciak, D., Legowski, S., Meczynska, H., & Grinberg, M. (1994) High pressure spectroscopy of heavily doped ruby. *Journal de Physique IV*, III(4), 565-568.
- Gasparik, T. (1992) Melting experiments on the enstatite-pyroxene join at 80-152 kbar. *Journal of Geophysical Research*, 97(B11), 15181-15188.
- Geake, J.E., Walker, G., Telfer, D.J., Mills, A.A., & Garlick, G.F.J. (1973) Luminescence of lunar, terrestrial, and synthesized plagioclase, caused by Mn²⁺ and Fe³⁺. *Fourth Lunar Science Conference*, 3, p. 3181-3189.
- Glynn, T.J., Imbush, G.F., & Walker, G. (1991) Luminescence from Cr³⁺ centres in forsterite (Mg₂SiO₄). *Journal of Luminescence*, 48&49, 541-544.
- Green, G.R., & Walker, G. (1985) Luminescence excitation spectra of Mn²⁺ in synthetic forsterite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(6), 271-278.
- Green, T.H., & Pearson, N.J. (1983) Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas. *Nature*, 305, 414-415.
- Grinberg, M., Macfarlane, P.I., Henderson, B., & Holliday, K. (1995) Inhomogeneous broadening of optical transitions dominated by low-symmetry crystal-field components in Cr³⁺-doped gallogermanates. *Physical Review B*, 52(6), 3917-3929.
- Guyot, F., Richet, P., Courtial, P., & Gillet, P. (1993) High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO₃ perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 141-146.
- Haider, A.F., & Edger, A. (1980) ESR study of transition metal ions in magnesium titanate. *Journal of Physics C*, 13(33), 6239-6250.

- Hazen, R.M. (1976) Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *American Mineralogist*, 61(11-12), 1280-1293.
- Hazen, R.M., & Finger, L.W. (1979) Bulk modulus-volume relationship for cation-anion polyhedra. *Journal of Geophysical Research*, 84(b12), 6723-6728.
- Heinemann, S., Sharp, T.G., Seifert, F., & Rubie, D.C. (1997) The cubic-tetragonal phase transition in the system majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) - pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), and garnet symmetry in the Earth's transition zone. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(3), 206-221.
- Heinz, D.L., & Jeanloz, R. (1987) Temperature measurements in laser-heated diamond cell. In M.H. Manghnani, & Y. Syono, Eds. *High-pressure research in mineral physics*, 39, p. 113-127. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Henderson, B., & Imbusch, G.F. (1989) *Optical spectroscopy of inorganic solids*. 645 p. Oxford University Press, New York.
- Henderson, B., Yamaga, M., Gao, Y., & O'Donnell, K.P. (1992) Disorder and nonradiative decay of Cr^{3+} -doped glasses. *Physical Review B*, 46(2), 652-661.
- Henry, M.O., Larkin, J.P., & Imbusch, G.F. (1976) Nature of the broad band luminescence center in $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$. *Nature*, 13(5), 1893-1902.
- Hong, P., Zhang, X.X., Struck, C.W., & DiBartolo, B. (1995) Luminescence and energy transfer between Cr^{3+} and Nd^{3+} ions in yttrium aluminium garnet. *Journal of Applied Physics*, 78(7), 4659-4667.
- Horiuchi, H., Hirano, M., Ito, E., & Matsui, Y. (1982) MgSiO_3 (ilmenite type) : single crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, 67, 788-793.
- Ikeda, K., & Yagi, K. (1977) Experimental study on the phase equilibria in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaCrCrSiO_6 with special reference to the blue diopside. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 61, 91-106.
- Ikeda, K., & Yagi, K. (1982) Crystal-field spectra for blue and green diopsides synthesized in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaCrSi}_2\text{O}_6$. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 81, 113-118.
- Imbusch, G.F., Schawlow, A.L., May, A.D., & Sugano, S. (1965) Fluorescence of $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ ions in noncubic sites. *Physical Review*, 140(3A), 830-838.
- Jia, W., Liu, H., Jaffe, S., & Yen, W.M. (1991) Spectroscopy of Cr^{3+} and Cr^{4+} ions in forsterite. *Physical Review B*, 43(7), 5234-5242.

- Kato, T., Irifune, T., & Ringwood, A.E. (1987) Majorite partition behavior and petrogenesis of the Earth's upper mantle. *Geophysical Research Letters*, 14(5), 546-549.
- Kato, T., & Kumazawa, M. (1985) Garnet phase of MgSiO_3 filling the pyroxene-ilmenite gap at very high temperature. *Nature*, 316, 803-805.
- Kato, T., Ringwood, A.E., & Irifune, T. (1988) Experimental determination of element partitioning between silicate perovskites, garnets and liquids: constraints on early differentiation of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 123-145.
- Keppler, H. (1992) Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses. *American Mineralogist*, 77, 62-75.
- Keppler, H., & Rubie, D.C. (1993) Pressure-induced coordination changes of transition-metal ions in silicate melts. *Nature*, 364, 54-56.
- Khomenko, V.M., & Platonov, A.N. (1985) Electronic absorption spectra of Cr^{3+} ions in natural clinopyroxenes. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(6), 261-265.
- Kottke, T., & Williams, F. (1983) Pressure dependence of the alexandrite emission spectrum. *Physical Review B*, 28(4), 1923-1927.
- Kudoh, Y., Ito, E., & Takeda, H. (1987) Effects of pressure on the crystal structure of perovskite-type MgSiO_3 . *Physics and Chemistry of Minerals*, 14, 350-354.
- Kudoh, Y., & Takeuchi, Y. (1985) The crystal structure of forsterite Mg_2SiO_4 under high-pressure up to 149 kbar. *Zeit für Kristallography*, 171, 291-302.
- Langer, K., Taran, M.N., & Platonov, A.N. (1997) Compression moduli of Cr^{3+} -centered octahedra in variety of oxygen-based rock-forming minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(2), 109-114.
- Larkin, J.P., & Imbusch, G.F. (1973) Optical absorption in $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$. *Physical Review B*, 7(1), 495-500.
- Lee, D.R., Han, T.P.J., & Henderson, B. (1994) Charge compensation and the luminescence of Cr^{3+} in KMgF_3 . *Applied Physics A: Solids and surfaces*, 59, 365-372.
- Levien, L., & Prewitt, C.T. (1981) High-pressure structural study of diopside. *American Mineralogist*, 66, 315-323.
- Ma, D., Zeng, X., Xu, Y., & Zhang, Z. (1986) Theoretical calculations of the R1 red shift of ruby under high pressure. *Physical Letters A*, 115(5), 245-248.

- Macfarlane, P.I., Henderson, B., Holliday, K., & Grinberg, M. (1996) Substitutional disorder and the optical spectroscopy of gallogermanate crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8, 3933-3946.
- Mao, H.K., Bell, P.M., & Dickey, J.S. (1972) Comparison of the crystal-field spectra of natural and synthetic chrome diopside. *Annual Report of the Geophysical Laboratory, Yearbook*, 71, 538-541.
- Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J.W., & Steinberg, D.J. (1978) Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1Mbar. *Journal of Applied Physics*, 49(6), 3276-3283.
- McDonagh, C.M., & Henderson, B. (1985) Exchange interactions between Cr^{3+} ions in magnesium oxides: III. Luminescence and site-selective spectroscopy. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(34), 6419-6426.
- McMillan, P., Akaogi, M., Othani, E., Williams, Q., Nieman, R., & Sato, R. (1989) Cation disorder in garnets along the $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ join: an infrared Raman and NMR study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 428-435.
- McMurry, S.M., & Henderson, B. (1985) Exchange interactions between Cr^{3+} ions in magnesium oxyde: I. Theoretical aspects. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(34), 6397-6408.
- Moncorgé, R., Cormier, G., Simkin, D.J., & Capobianco, J.A. (1991) Fluorescence analysis of chromium-doped forsterite (Mg_2SiO_4). *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27(1), 114-120.
- Nelson, D.F., & Sturge, M.D. (1965) Relation between absorption and emission in the region of the R lines of ruby. *Physical Review*, 137(4A), A1117-A1130.
- Nie, W., Boulon, G., & Monteil, A. (1989) Vibronic levels and zero-phonon lines of Cr^{3+} -doped yttrium aluminium garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). *Journal de Physique*, 50(22), 3309-3315.
- Ohtani, E., Kawabe, I., Moriyama, J., & Nagata, Y. (1989) Partitioning of the elements between majorite garnet and melt and implications for petrogenesis of komatiite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103, 263-269.
- Othani, E., & Sawamoto, H. (1987) Melting experiment on a model chondritic mantle composition at 25 GPa. *Geophysical Research Letters*, 14(7), 733-736.
- Othani, E., Taulelle, F., & Angell, C.A. (1985) Al^{3+} Coordination changes in liquid aluminosilicates under pressure. *Nature*, 314, 78-81.

- Petermann, K., & Huber, G. (1984) Broad band fluorescence of transition metal doped garnets and tungstates. *Journal of Luminescence*, 31&32, 71-77.
- Phillips, B.L., Howell, D.A., Kirkpatrick, R.J., & Gasparik, T. (1992) Investigation of cation order in MgSiO₃-rich garnet using ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 77, 704-712.
- Pirou, B., & McMillan, P. (1983) The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates. *American Mineralogist*, 68, 426-443.
- Powell, R.C., Di Bartolo, B., Birang, B., & Naiman, C.S. (1967) Interactions of single ions and pair systems in ruby. In E.D. Crosswhite, Ed. *Optical properties of ions in crystals*, p. 207-224. Intersciences Publisher, New York.
- Prewitt, C.T. (1980) *Pyroxenes*. 525 p. Mineralogical Society of America.
- Purton, J.A., Allan, N.L., Blundy, J.D., & Wasserman, E.A. (1996) Isovalent trace element partitioning between minerals and melts: A computer simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(24), 4977-4987.
- Quérel, G., & Reynard, B. (1996) High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr³⁺ in silicate glasses. *Chemical Geology*, 128, 65-75.
- Rager, H. (1977) Electron Spin Resonance of trivalent chromium in forsterite, Mg₂SiO₄. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1, 371-378.
- Rasheed, F., O'Donnell, K.P., Henderson, B., & Hollis, D.B. (1991a) Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: I. Silicate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(12), 1915-1930.
- Rasheed, F., O'Donnell, K.P., Henderson, B., & Hollis, D.B. (1991b) Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: II. Glasses with high and low ligand fields. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(21), 3825-3840.
- Reynard, B., Fiquet, G., Itié, J.-P., & Rubie, D.C. (1996) High-pressure X-ray diffraction study and equation of state of MgSiO₃ ilmenite. *American Mineralogist*, 81, 45-50.
- Reynard, B., & Rubie, D.C. (1996) High-pressure, high-temperature Raman spectroscopic study of ilmenite-type MgSiO₃. *American Mineralogist*, 81, 1092-1096.
- Rinzler, A.G., Dolan, J.F., Kappers, L.A., Hamilton, D.S., & Bartram, R.H. (1993) Pressure dependence and thermal quenching of chromium photoluminescence in Cs₂NaYCl₆:Cr³⁺. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(1), 89-100.

- Ross, N.L., & Hazen, R.M. (1989) Single-crystal X-ray diffraction study of MgSiO_3 from 77 to 400 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 415-420.
- Ross, N.L., & Hazen, R.M. (1990) High-pressure crystal chemistry of MgSiO_3 perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 228-237.
- Ross, N.L., & Reynard, B. (1995) A spectroscopic investigation of the $P2_1/c \rightarrow C2/c$ transition in $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ pyroxenes. *Supplement to EOS*, 76(46), F564.
- Sawamoto, H. (1987) Phase diagram of MgSiO_3 at pressures up to 24 GPa and temperatures up to 2200°C: phase stability and properties of tetragonal garnet. In M.H. Manghnani, & Y. Syono, Eds. *High-pressure research in mineral physics*, 39, p. 209-219. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Schawlow, A.L. (1962) Fine line spectra of chromium ion in crystals. *Journal of Applied Physics*, 33, 395-398.
- Schawlow, A.L., Wood, D.L., & Clogston, A.M. (1959) Electronic spectra of exchange-coupled ion pairs in crystals. *Physical Review Letters*, 3(6), 271-273.
- Sharma, S.M., & Gupta, Y.M. (1989) Analysis of the absorption spectrum of ruby at high pressures. *Physical Review B*, 40(5), 3329-3332.
- Sinogeikin, S.V., Bass, J.D., O'Neill, B., & Gasparik, T. (1997) Elasticity of tetragonal end-member majorite and solid solutions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(2), 115-121.
- Smirnov, V.A., & Shcherbakov, I.A. (1988) Rare-Earth Scandium Chromium Garnets as active media for solid-state lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(6), 949-959.
- Smyth, J.R., & Bish, D.L. (1988) *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals*. 332 p. Allen & Unwin, Boston.
- Sosman, L.P., Abritta, T., Nakamura, O., & Neto, M.M.F.D.A. (1995) Luminescence and photoacoustic study of $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. *Physica Status Solidi (a)*, 147, K107-K110.
- Stephens, D.R., & Drickamer, H.G. (1961) Effect of pressure on the spectrum of ruby. *Journal of Chemical Physics*, 32(2), 427-429.
- Stoßer, R., Scholz, G., Nofz, M., Grande, T., & Aasland, S. (1996) On the nature and role of Fe^{3+} ions in oxide and fluoride glasses. *Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 100(9), 1588-1592.

- Struve, B., & Huber, G. (1985) The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr^{3+} in Gallium Garnet laser crystals. *Applied Physics B*, 36, 195-201.
- Sugano, S., Tanabe, Y., & Kamimura, H. (1970) Multiplets of transition-metal ions in crystals. 331 p. Academic Press, New-York.
- Sugimoto, A., Nobe, Y., Yamazaki, T., Yamaguchi, Y., Yamagishi, K., Segawa, Y., & Takei, H. (1997) Spectroscopic properties of Cr-doped and Cr,Li-doped synthetic forsterite crystals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 333-339.
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954a) On the absorption of complex ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 753-765.
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954b) On the absorption of complex ions. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 766-779.
- Thompson, P., & Grimes, N.W. (1977) Multiple diffraction in spinel and space-group ambiguity. *Journal of Applied Crystallography*, 10, 369-371.
- Tischer, R.E. (1968) Effect of compression and compositional changes on the nature of chromium sites in simple glasses. *Nature*, 48(9), 4291-4299.
- Tischer, R.E., & Drickamer, H.G. (1962) Use of pressure to investigate local symmetry and compressibility in glass. *Journal of Chemical Physics*, 37(7), 1554-1562.
- Trønnnes, R.G., Canil, D., & Wei, K. (1992) Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1-27 GPa, and implications for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 111, 241-255.
- Wang, Q. (1994) Mesures spectroscopiques sous hautes pressions: application à l'étude des transitions de phases des tetrafluoroaluminates et à l'étude des niveaux d'énergies de Eu^{3+} dans $\text{LnOX}:\text{Eu}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Gd , Y , et $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br). Thèse Université du Maine. 204 p.
- Wang, Q., Saunders, G.A., Senin, H.B., & Lambson, E.F. (1992) Temperature dependencies of the third-order elastic constants and acoustic mode vibrational anharmonicity of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 143, 65-74.
- Waychunas, G.A. (1988) Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. In F.C. Hawthorne, Ed. *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, 18, p. 639-698. Mineralogical Society of America.

- White, W.B., Matsumura, M., Linnehan, D.G., Furukawa, T., & Chandrasekhar, B.K. (1986) Absorption and luminescence of Fe^{3+} in single-crystal orthoclase. *American Mineralogist*, 71, 1415-1419.
- Wojtowicz, A.J. (1991) Luminescence of Cr^{3+} in kyanite. *Journal of Luminescence*, 50, 221-230.
- Wojtowicz, A.J., & Lempicki, A. (1989) Luminescence of Cr^{3+} in silimanite. *Physical Review B*, 39(12), 8695-8701.
- Wood, D.L., & Imbusch, G.F. (1968) Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels. *Journal of Chemical Physics*, 48(11), 5255-5263.
- Xu, J., & Zhao, M. (1981) Interpretation for high-pressure red shift of ruby R1 fluorescent line. *Scientia Sinica*, 24(5), 721-726.
- Yamaga, M., Henderson, B., & O'Donnell, K.P. (1989) Tunnelling between excited $^4\text{T}_2$ and ^2E states of Cr^{3+} ions with small energy separation-the case of GSGG. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(46), 9175-9182.
- Yamaga, M., Henderson, B., O'Donnell, K.P., & Gao, Y. (1991) Line shape and lifetimes of Cr^{3+} luminescence in silicate glasses. *Physical Review B*, 44(10), 4853-4861.
- Yamaga, M., Macfarlane, P.I., Holliday, K., Henderson, B., Kodama, N., & Inoue, Y. (1996) A study of substitutional disorder in Cr^{3+} : CaYAlO_4 : I. Fluorescence line narrowing. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8, 3487-3503.
- Yurimoto, H., & Ohtani, E. (1992) Element partitioning between majorite and liquid: a secondary ion mass spectrometric study. *Geophysical Research Letters*, 19(1), 17-20.
- Zhao, M., Xu, J., & Bai, G. (1982) d-orbital theory for ruby and its application to high pressure spectra. *Scientia Sinica*, 25(10), 1066-1075.
- Zhao, M., Xu, J., Bai, G.R., & Xie, H.S. (1983) d-orbital theory and high-pressure effects upon the EPR spectrum of ruby. *Physical Review B*, 27(3), 1516-1522.
- Zheng, W. (1994) EPR study of two Cr^{3+} sites in MgTiO_3 crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(7), 647-650.
- Zheng, W. (1996) Explanation of the pressure-induced red shift of $^2\text{E}-^4\text{A}_2$ transition line for Cr^{3+} ions in two sites of chrysoberyl. *Solid State Communications*, 98(2), 167-169.

ANNEXES

Annexes

Annexe I : High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr^{3+} in silicate glasses.

Reproduit d'après *Chemical Geology*, vol. 128, 1-4, G. Quérel & B. Reynard, *High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr^{3+} in silicate glasses*, 65-75, 1996, avec l'aimable autorisation de Elsevier Sciences - NL, Sara Burgerhartstraat 25, 1055 KV Amsterdam, The Netherlands.



High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr^{3+} in silicate glasses

Gilles Quérel^{*}, Bruno Reynard

Géosciences Rennes, CNRS UPR 4661, Institut de Géologie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex, France

Abstract

Luminescence spectroscopy of transition elements can provide useful information on their binding properties, local environment and crystal-field stabilization energies in various materials. In order to investigate the evolution of these properties with pressure, we have adapted our Raman microspectrometer for high-pressure luminescence spectroscopy in a diamond anvil cell in the spectral range 450–900 nm.

We present spectroscopic results obtained on four silicate glasses doped with 0.1–0.3 mole% Cr^{3+} . Firstly, ambient pressure spectra are characterized by the presence of a broad fluorescence band near $11,500\text{ cm}^{-1}$ which arises from a ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition and weak narrow bands near $14,700\text{ cm}^{-1}$ arising from the ${}^2\text{E}$ level. The position of the ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ band depends nearly-linearly upon the excitation wavelength, suggesting the presence of a single site population within the glass.

Secondly, a 20% Na_2O –80% SiO_2 glass has been compressed up to 15 GPa. Up to ~ 9 GPa, the spectroscopic evolution is consistent with the increase of the average Dq due to the compression of Cr–O bonds. At higher pressures, it suggests the occurrence of a structural reorganization of the glass. Upon decompression, the peak positions, linewidths and relative intensities evolve in an irreversible manner, pointing the need for in situ measurements in order to understand the high-pressure behaviour of Cr^{3+} and transition elements in general. The comparison of our data with previous high-pressure spectroscopic measurement on Cr^{3+} at high-pressure suggests that the Cr–O bond is more compressible in glasses than in crystalline oxides, which is consistent with a decrease of the mineral/melt partition coefficient of Cr at high pressure.

1. Introduction

The knowledge of the crystal chemistry of transition elements is important for understanding, for instance, their distribution among different phases and in particular crystals and liquids. Indeed distribution coefficients of trace elements between minerals

and melts are used to model geological processes (e.g., partial melting, differentiation) from geochemical constraints. The widely used method to investigate the chemical properties of transition elements is absorption spectroscopy [see Burns (1993) for a review]. The energy levels of transition elements, with electronic configuration $3d^n$, can be described by crystal-field strength Dq and interelectronic interactions expressed as Racah parameters B and C . According to a point-charge model, the crystal-field strength is proportional to r^{-5} , where r is the

^{*} Corresponding author.

metal–ligand distance, and the multiplet energy levels are given by the Tanabe–Sugano matrix (Tanabe and Sugano, 1954) in terms of Dq , B and C . The values of these parameters obtained by interpretation of the absorption spectra can be correlated with the crystal-chemical properties of ions in solids (Burns, 1993; Galois and Calas, 1993a, Galois and Calas, 1993b; Taran et al., 1994), and used to estimate mineral/melt partition coefficients (Keppler, 1992; Burns, 1993; Keppler and Rubie, 1993; Andrut and Langer, 1995). Because the energies of emission transitions are related to excited energy levels, they can also be used to get information about bonding properties, local environment and crystal-field stabilization energies (White et al., 1986; D'Arco and Piriou, 1989; Henderson et al., 1992; Ali et al., 1993; Lee et al., 1994). Moreover, the energy levels of 3d ions and their related parameters depend on metal–ligand distances, and are thus affected by pressure and temperature. Experimental data on macroscopic mineral/melt partition coefficients of transition metals (Trønnes et al., 1992; Green and Pearson, 1983) show that their values evolve markedly with pressure and temperature. Also results based on absorption spectra of quenched doped glasses suggest a significant decrease of mineral/melt partition coefficients of Ni and Co with pressure (Keppler and Rubie, 1993). It is thus essential to develop techniques allowing the study of transition-element bonding properties at extreme conditions.

Although less used than absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy of transition and rare-earth elements can also provide useful information about the bonding properties and crystal-field stabilization energies. So far, it has mainly been developed in the domain of optical material research, especially because of the use of emission properties of doped solids as laser materials, crystals (Dolan et al., 1986; De Barros et al., 1994; Galanciak et al., 1994; Lee et al., 1994; Marco de Lucas et al., 1994) and glasses (Brawer and White, 1977; Henderson and Imbusch, 1989; Henderson et al., 1992). Because luminescence spectra can be obtained on very small samples (typically a few μm), this technique can be readily adapted for high-pressure measurements using a diamond anvil cell. In this paper, we present our experimental setup and preliminary results obtained on Cr^{3+} in silicate glasses.

2. Experimental setup

We have adapted a Dilor* XY Raman microspectrometer to record luminescence spectra at ambient conditions, various temperatures, and high pressure. Luminescence is excited by focusing a monochromatic line of an argon laser on a sample of indifferent shape, through an optical microscope equipped with Leitz* UTK40 or Olympus* LWD50 objectives. We take care to focus on the sample surface to limit self-absorption, and to minimize the laser intensity to prevent heating. The weak diameter of laser spot, as well as the use of narrow slits (100–300 μm) and confocal hole allow to analyse a limited zone of the sample. The analysed light is collected in the back scattering geometry and focused into a double subtractive spectrometer equipped with 1200-gr/mm gratings. The steady-state luminescence spectrum (Fig. 1a) is recorded over a wide spectral range ($\sim 10,000$ – $18,000 \text{ cm}^{-1}$) with an ORTEC* EGG charge-couple device diode array detector (367 diodes). The solid angle defined by the detection system geometry constrain the recorded spectral range ("window") to $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ in the blue-green region (500 nm), and to ~ 350 – 400 cm^{-1} in the red-near infrared region (800 nm). In order to cover the spectral range of interest (10,000–18,000 cm^{-1}), ~ 20 windows have to be collected, each window corresponds to 367 intensity-wavelength data.

After collection, spectra are corrected for the spectral response of the apparatus. This is found to be a complex combination of deformations due to the optics (microscope, grating, lenses), detector and slits. We have calibrated our system by comparing, within the same spectral range, the measured thermal emission of a Pt foil heated at a known temperature and the theoretical emission given by Planck's law for the same temperature. The Pt foil was heated in a Leitz* Wetzlar 1350 heating cell. The temperature was monitored using a Pt_{100} – $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ thermocouple calibrated against known melting point compounds.

The theoretical emission is given by Planck's law:

$$I(\lambda, T, \epsilon) = \frac{2\pi c^2 h \epsilon}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T} - 1\right) \right]^{-1}$$

where ϵ , h , k , c and T are the emissivity, Planck's

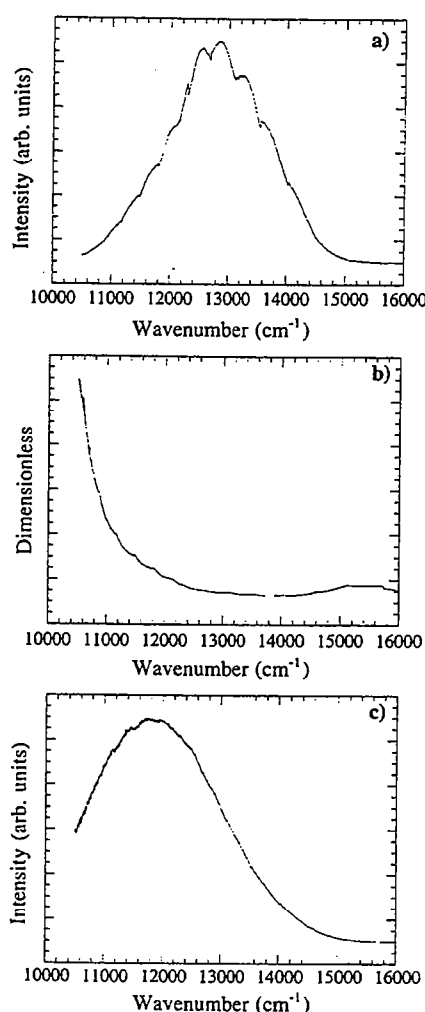


Fig. 1. a. Raw fluorescence spectrum of Cr^{3+} in enstatite. Note the small deformations and energy jumps between the different spectral windows used to cover the 10,500–16,000- cm^{-1} range. b. Correction function obtained as the ratio of the theoretical over the measured thermal emission of Pt. Notice the strong increase in the near IR region due to the strong absorption by the microscope lenses. c. Corrected spectrum obtained by multiplication of the observed spectrum (a) by the correction function (b).

constant, Boltzmann's constant, velocity of light and temperature, respectively. We assumed that platinum is a grey-body, with a constant emissivity of 0.632 (Heinz and Jeanloz, 1987). We then calculate for each point the intensity ratio of the theoretical over the measured emission (Fig. 1b), which corresponds to the correction function to be applied to our mea-

sured intensities. The reliability of this treatment is critically dependent on the adjustment of the spectrometer, and it is essential to acquire a new correction function after each adjustment. All these correction curves are characterized by a nearly constant value between 12,000 and 18,000 cm^{-1} with fluctuations, and an increasing bad transmission in the near IR (Fig. 1b). In consequence, the lower spectral range limit is fixed at 11,000 cm^{-1} , to prevent aberrations due to the apparatus. An example of the correction procedure applied to the luminescence spectrum of Cr^{3+} in enstatite is given in Fig. 1. Using an appropriate correction function, we estimate that the error on the peak position of a broad band such as the one presented in Fig. 1 does not exceed 100 cm^{-1} between 11,000 and 12,500 cm^{-1} and is $< 50 \text{ cm}^{-1}$ in the range 12,500–18,000 cm^{-1} . The precision on narrow bands such as those of the ruby is $\sim \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

High-pressure measurements were carried out in a diamond anvil cell, equipped with 700- μm culet 2a diamonds selected for low fluorescence. The sample is placed in a 200- μm hole made in metallic gasket along with small ruby chips for pressure measurement and either a 4:1 methanol–ethanol or a 16:4:1 methanol–ethanol–water mixture as pressure medium.

3. Sample preparation

Glass samples were prepared by mixing the desired amounts of pure oxide or silicate powders (Table 1). 10–15 g of powder were ground in an agate mortar for homogenisation before being molten

Table 1
Compositions (mole%) of silicate glasses and X-ray fluorescence data for chromium

| Oxides | $\text{N}_{15}\text{S}_{85}$ | $\text{N}_{20}\text{S}_{80}$ | $\text{N}_{33}\text{S}_{67}$ | $\text{C}_{13}\text{M}_{15}\text{A}_{15}\text{S}_{57}$ |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| SiO_2 | 85 | 80 | 67 | 57 |
| Al_2O_3 | | | | 15 |
| Na_2O | 15 | 20 | 33 | |
| CaO | | | | 13 |
| MgO | | | | 15 |
| Cr_2O_3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.3 |
| Cr_2O_3^a | | 0.24 | | 0.25 |

^a X-ray fluorescence data.

for 30 min in a Mo crucible in an induction furnace under a nitrogen atmosphere in order to prevent oxidation of Cr^{3+} . In samples $\text{N}_{15}\text{S}_{85}$ and $\text{N}_{33}\text{S}_{67}$, no crystalline particles were observed. In $\text{N}_{20}\text{S}_{80}$, small trails of unmolten Cr_2O_3 crystals were observed. For the basaltic glass, the presence of unmolten Cr_2O_3 was detected and also minor crystallisation of Cr-rich spinels. In both glasses, the actual Cr concentration is thus slightly lower than the nominal one as confirmed from X-ray fluorescence analyses (Table 1).

4. Experimental results on Cr^{3+} -doped minerals and glasses

4.1. Ambient conditions

The luminescence spectra of Cr-doped minerals (G. Quérel, unpublished data) and glasses are depicted in Fig. 2. For ruby and natural spinel, the luminescence spectrum consists of two narrow lines with vibrationally induced sidebands, while in synthetic enstatite and forsterite, the spectrum is characterized by a broad band centered near $11,800\text{ cm}^{-1}$. These differences can be accounted for by the details of the atomic configuration around the emissive

chromium ion. On the Tanabe–Sugano diagram of Cr^{3+} in O_h octahedral site (Fig. 3a), the ${}^4\text{T}_2$ level (whose energy is proportional to Dq) crosses the ${}^2\text{E}$ level (whose energy is mainly controlled by the value of the covalency parameters B and C) for a Dq/B -value equal to ~ 2.3 . This crossing determines two distinct regions. For $\text{Dq}/B > 2.3$, the so-called “strong field” case, the lowest excited state, from which a radiative transition will occur, is the ${}^2\text{E}$ level (Fig. 3a and c). This level is split into two sublevels in a distorted octahedral field like in ruby and spinel. In the case of a “weak field”, Dq/B is < 2.3 and the lowest excited state is the orbital triplet ${}^4\text{T}_2$ (Fig. 3a and b). This level gives rise to a broad fluorescence band through vibrationally assisted ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition. The luminescence spectrum of Cr^{3+} -doped enstatite shows only the broad band due to the ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition, indicating that the Dq/B -value is < 2.3 . In forsterite, the luminescence spectrum consists of a broad band at $11,800\text{ cm}^{-1}$ and very weak narrow bands near $14,390\text{ cm}^{-1}$. The presence of these two transitions, ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ and ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, can be explained by the distribution of chromium in both M1 and M2 sites, according to the results obtained by electron spin resonance (ESR) on Cr-doped forsterite (Rager,

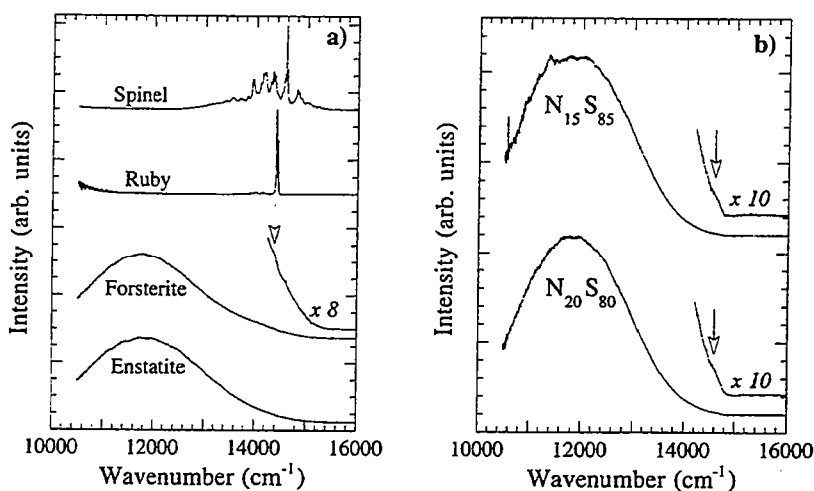


Fig. 2. a. Fluorescence spectra of Cr^{3+} in various minerals; spinel and ruby give example of typical strong field configuration whereas enstatite is an example of the weak field configuration when only a broad ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ band is observed; in forsterite, both ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ broad band and ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ peak are observed, indicating Dq/B -values overlapping the weak and strong field. b. Typical Cr^{3+} fluorescence spectra in silicate glasses. The observation of strong ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ band and weak ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ peak is consistent with Dq/B -value distribution overlapping the strong and weak fields over the Cr site population. Some spectra are magnified in the $14,200\text{--}16,000\text{ cm}^{-1}$ range to show the weak ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ peak (arrows).

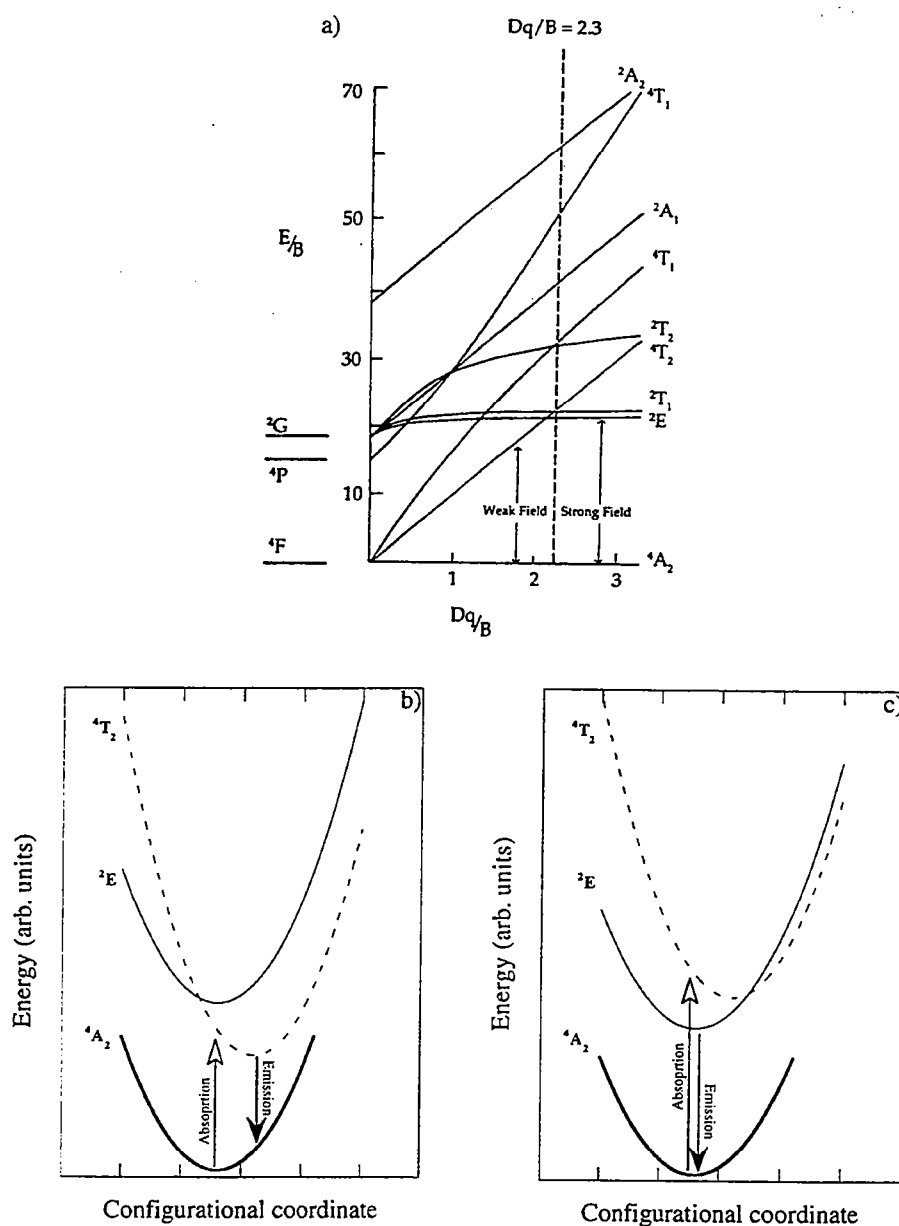


Fig. 3. a. Tanabe–Sugano diagram for Cr^{3+} in octahedral symmetry site (from Lee et al., 1994).

b and c. Corresponding qualitative configurational energy diagram: (b) for $Dq/B < 2.3$ (weak field), the lowest-energy excited state (emissive state) is the 4T_2 triplet; and (c) for $Dq/B > 2.3$ (strong field), the lowest-energy excited state is the 2E doublet. In the weak field case, a Stokes shift gives rise to a 4T_2 emission at a lower energy than the 4T_2 absorption.

1977), one site being in the weak field (probably M2) and the other in the strong field. Another possible explanation is that various degrees of Cr clustering exist, leading to a distribution of actual Dq/B -

values that overlap the weak to strong field transition, as in silicate glasses (see below).

The luminescence spectra of Cr-doped silicate glasses are characterized by a broad band centered

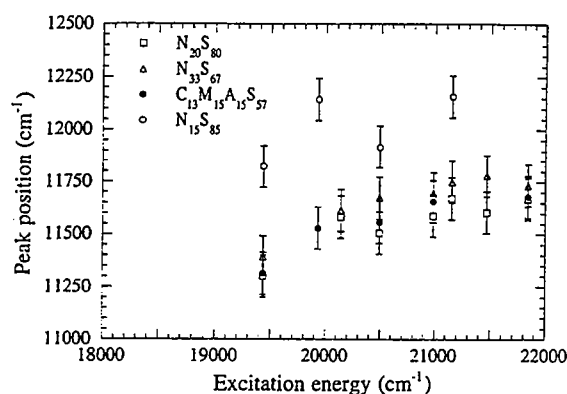


Fig. 4. Variation of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band energy with the excitation energy. The sublinear positive correlation is consistent with the existence of a single Gaussian distribution of Dq and covalency (B and C) parameters over the site population (Yamaga et al., 1991; Henderson et al., 1992).

near $12,000\text{ cm}^{-1}$ due to the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition and a weak narrow band at $\sim 14,700\text{ cm}^{-1}$ arising from the 2E level. The contribution of these two levels has already been observed in the spectra of silicate glasses (Rasheed et al., 1991; Yamaga et al., 1991; Henderson et al., 1992), and gives evidence for a site distribution with Dq/B -values overlapping both the strong and weak fields.

Considering the point-charge model, i.e. $Dq \propto r^{-5}$, where r is the Cr–O interatomic distance, and a

Gaussian distribution of the chromium sites and Cr–O distances in glasses, Yamaga et al. (1991) and Henderson et al. (1992) have shown that the 4T_2 emission band maximum is linearly dependent on the excitation energy of the 4T_2 level. We have checked this hypothesis in our samples by recording luminescence spectra using the different excitation wavelengths of the Ar laser at 514.53, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5, 472.7, 465.8 and 457.9 nm. The dependence of the 4T_2 transition energy upon excitation energy is approximately linear (Fig. 4) for all samples, suggesting that there exist a single site population in our glasses.

4.2. High-pressure spectra

High-pressure luminescence spectra of Cr^{3+} were obtained for sample $\text{N}_{20}\text{S}_{80}$ up to $\sim 15\text{ GPa}$, and are shown in Fig. 5. Spectra were collected within 15 min after the pressure increment except for one at 15 GPa which was recorded 15 hr later. Thus most spectra are those of nearly unrelaxed glasses. Upon compression, we first observe a strong shift of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition band towards higher energies and a strong increase of the relative intensity of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition peak with respect to the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band up to $\sim 9\text{ GPa}$. Above this pressure, the intensity ratio of these two bands remains nearly

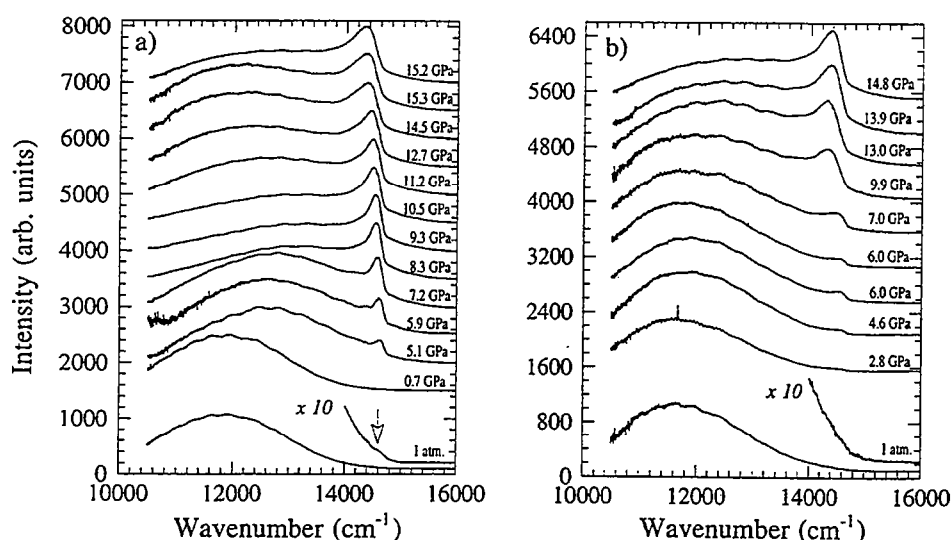


Fig. 5. Evolution of the Cr^{3+} luminescence spectrum in $\text{N}_{20}\text{S}_{80}$ glass upon: (a) compression; and (b) decompression.

constant, the energy of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition decreases, and the linewidth of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak increases. Upon decompression, the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band slightly shifts towards lower energies and the linewidth of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak remains nearly constant, indicating that the spectral modifications observed upon compression are not reversible. In order to determine more precisely the evolution of the peak positions, linewidths and intensities, we have performed a deconvolution of our spectra using a Gaussian profile for the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band and an asymmetric profile for the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak. This asymmetry is due to the presence of significant intensity on its low-energy side arising from vibrational sidebands.

In Fig. 6, we have represented the high-pressure evolution of most characteristic parameters obtained

from the deconvolution, namely the peak positions, the normalized integrated intensity of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band, and the linewidth of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak.

The integrated intensity of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band shows a decrease up to 9 GPa, corresponding to an increase of the intensity of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak with respect to ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band. At the same time, the position of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band shifts strongly towards higher energies and that of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak towards lower energies. The pressure shift of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ energy increases with increasing pressure. Above 9 GPa, the normalized integrated intensity of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band becomes nearly constant. The ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band shifts towards lower energies while the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak still shifts towards lower energies and its linewidth increases more rapidly than below 9 GPa (Fig. 6d).

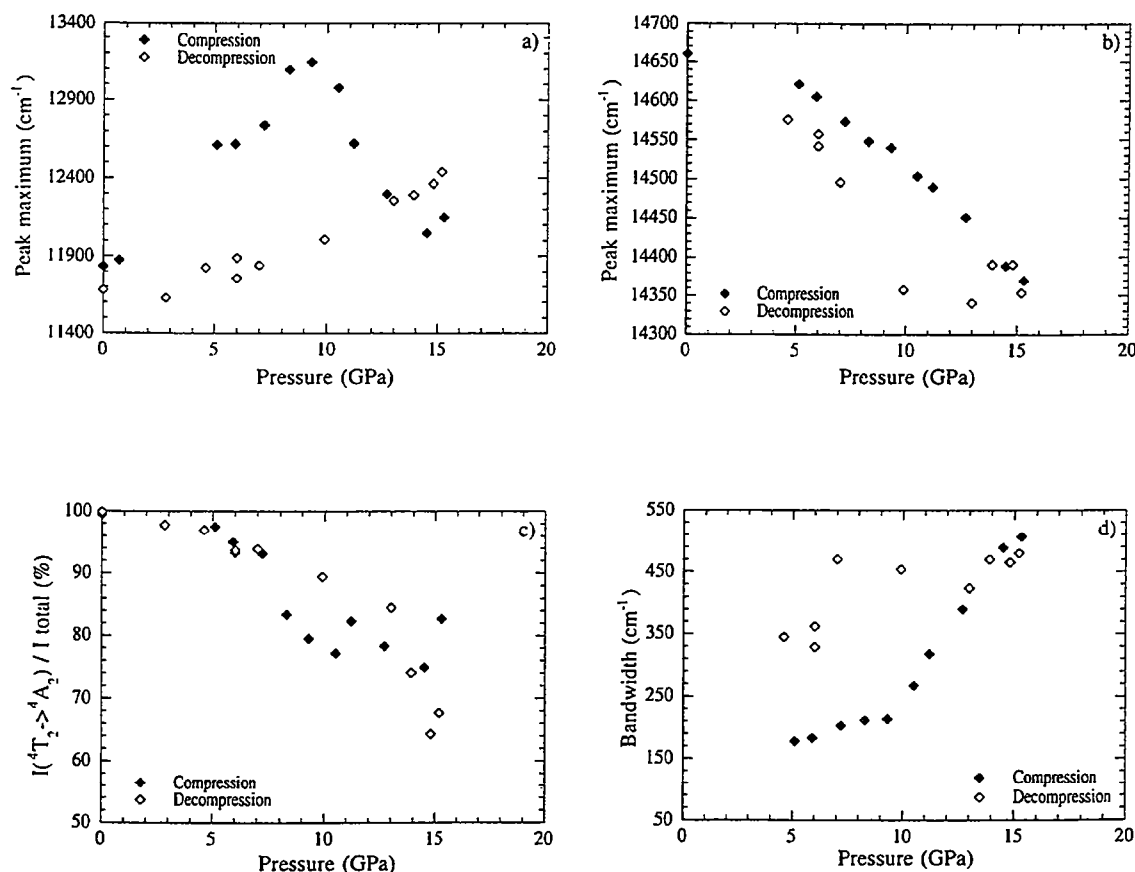


Fig. 6. High-pressure evolution of the: (a) ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band position; (b) ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak position; (c) normalized ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band intensity; and (d) ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ linewidth in the $N_{20}S_{80}$ glass. Filled symbols = compression data; open symbols = decompression data.

After having reached 15.3 GPa, the cell was left to relax for 15 hr. The pressure release was negligible (0.1 GPa). On the other hand, some differences were observed in the luminescence spectra of the unrelaxed and relaxed glass. These differences concern mainly the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band whose normalized intensity dropped by 15% and its energy increased by 300 cm^{-1} . For the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak, only a slight energy and bandwidth decrease is noticed.

Upon decompression, a significant hysteresis is observed in the behaviour of all parameters. The energy of the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band decreases monotonically down to a value close to its original position (Fig. 6a). Its intensity increases rapidly down to 12 GPa, then less rapidly down to 3 GPa where the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak nearly vanishes before completely disappearing at ambient conditions. The energy of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak remains nearly constant down to 10 GPa before starting to increase without ever reaching back the values observed upon compression. Its linewidth is constant down to 8 GPa and decreases slightly down to 4 GPa but remains much higher than the values on compression.

5. Discussion

5.1. High-pressure luminescence of Cr^{3+} in $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ glass

The compression data up to 9 GPa can be simply explained by the elastic compression of the Cr–O bond in a single Cr site population, which causes an increase of the average Dq-value and an increasing covalent character. Because the average Dq/B-value increases, sites that were originally in the weak field where the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ emission occurs progressively pass in the strong field where the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emission occurs, causing the observed increase of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak intensity. The increase of the pressure dependence of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak position between 0 and 9 GPa can also be explained by this progressive change from weak to strong field over the site population (Fig. 7). At low pressure, only few sites with the largest Dq and highest covalency display the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emission; thus the position of this peak is governed by covalency parameters which are lower than the average values over the site population.

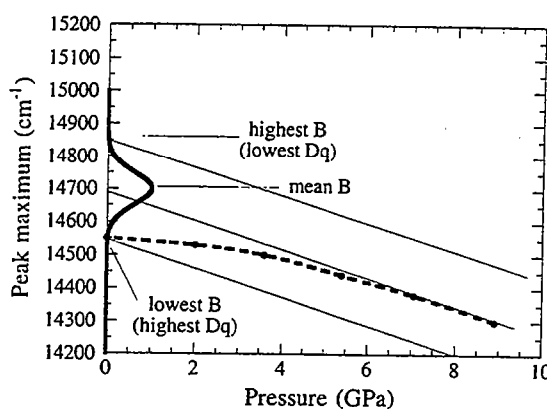


Fig. 7. Schematic evolution of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak position with pressure (thick dashed line), assuming a Gaussian distribution of Dq/B-value over the Cr site population in the glass, and a nearly linear pressure dependence of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition energy for a given Dq/B-value (as observed in ruby). At ambient pressure, only the sites with highest Dq (and lowest B) lie in the strong field and contribute to the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emission which occurs at lower energy than the mean ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition energy determined by the average Dq/B-value over the site population. With increasing pressure, Dq/B-values increase and an increasing number of sites contributes to the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emission which energy gradually reaches that determined by the average Dq/B-value.

Upon compression, an increasing number of sites contributes to the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emissive transition and, when all sites are in the strong field, the position of the peak is eventually governed by the variation of the average covalency parameters. Thus at low pressure, the effect of increasing covalency due to the compression of the Cr–O bond on the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak position is counteracted by the increasing contribution of sites with lower covalency and it is only when most sites are in the strong field that the peak position reflects the evolution of the average covalency parameters. Finally, this can explain the slight increase of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak linewidth (increasing number of different B-values).

Above 9 GPa, the spectroscopic evolution is inconsistent with a simple compression of the Cr sites for which a negative shift of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak energy and a positive shift ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ band energy is expected. Thus a change in the site population, i.e. either the apparition of several distinct site populations or an increase in the Cr–O bond distribution and/or site distortion, has to be invoked. This is also reflected in the large increase of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak

linewidth which is related to the site distortion through the splitting of the 2E level and the width of the covalency parameter distribution. These changes reflect a change in the local environment around the Cr sites and may correspond to a major structural modification of the glass. A possible major structural modification is the progressive coordination change of Si from 4-fold to 5- or 6-fold. The onset of a coordination change was observed to occur between 4 and 6 GPa in quenched melts of similar compositions by Xue et al. (1991). If the spectroscopic changes observed here are related to the same structural changes, the coordination change occurs at higher pressure in glasses than in melts quenched from 1750° to 2050°C. This pressure difference may be explained by the kinetic hindrance at ambient temperature.

The data obtained upon decompression clearly indicate a strong hysteresis. The linewidth of the $^2E \rightarrow ^4A_2$ peak remains very high down to 4 GPa, indicating that, at least down to this pressure, most of the site distortion or distribution width increase observed above 9 GPa upon compression is preserved. The evolution of the band intensity is consistent with the increase of the average Cr–O bond distances, causing a progressive change from strong field to weak field over the site population. However, the evolution of the $^2E \rightarrow ^4A_2$ peak position down to 8 GPa is not consistent with a smooth variation of bond distances or site distortion which would cause an increase of the energy. This suggests the occurrence of other structural modifications within the glass. Finally, the spectrum of the quenched sample does not display the $^2E \rightarrow ^4A_2$ peak, indicating that all sites are in the weak field.

5.2. Comparison with other high-pressure optical spectroscopic data on Cr^{3+}

Our luminescence results can be compared with two types of studies, namely: (1) similar high-pressure luminescence data; and (2) high-pressure absorption data which give the evolution of the $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ band energy. In absorption spectroscopy, the energy of this latter transition is directly dependent upon the crystal-field energy (Dq). In luminescence spectroscopy, the energy of the $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ band also depends on the Stokes shift (Marfunin, 1979). Our

Table 2

Energy and pressure dependence of the $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ band in our silicate glass and comparison with other spectroscopic data

| | Pressure range (GPa) | ν_0 (4T_2) (cm^{-1}) | $d\nu/dP$ ($cm^{-1} GPa^{-1}$) |
|---|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Forsterite ^{a,i} | 0–6 | 11,776 | 26 |
| Ruby ^{b,h} | 0–35 | 16,730 | 84 |
| Na ₁₅ Si ₈₃ glass ^{c,g} | 0–6 | 15,680 | 119 |
| La ₃ Lu ₂ Ga ₃ O ₁₂ garnet ^{d,i} | 0–15 | 13,350 | 100 |
| K ₂ NaGaF ₆ ^{c,i} | 0–6 | 13,700 | 180 |
| N ₂₀ S ₈₀ ^{f,i} | 0–10 | 11,805 | 145 |

References: ^a G. Quérel (unpublished data); ^b Duclos et al. (1990); ^c Tischer (1968); ^d Galanciak et al. (1994); ^e Dolan et al. (1986); ^f this study.

^g Absorption spectroscopy data.

^h Excitation spectroscopy data.

ⁱ Luminescence spectroscopy data.

data between 0 and 9 GPa give a pressure dependence of $145 cm^{-1} GPa^{-1}$, which is higher than the results obtained on any other oxide compound studied so far (Table 2). In particular, this shift is larger than the $120 cm^{-1} GPa^{-1}$ shown by absorption data up to 5 GPa on a N₁₅S₈₃ glass by Tischer (1968). This difference may be due to a variation of the Stokes shift with increasing pressure. The systematically higher pressure dependence observed in glasses when compared with crystalline oxides can be attributed to a larger compressibility of the Cr–O bond in glasses than in crystals.

The energy of the $^2E \rightarrow ^4A_2$ peak mainly depends

Table 3

Energy and pressure dependence of the $^2E \rightarrow ^4A_2$ peak in our silicate glass and comparison with other luminescence data

| | Pressure range (GPa) | ν_0 (2E) (cm^{-1}) | $d\nu/dP$ ($cm^{-1} GPa^{-1}$) |
|---|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Spinel ^a | 0–11 | 14,598 | –7.1 |
| Ruby ^b | – | 14,417 | –7.6 |
| La ₃ Lu ₂ Ga ₃ O ₁₂ garnet ^c | 0–15 | 14,350 | –8.0 |
| MgO ^d | 0–10 | 14,400 | –8.4 |
| Forsterite ^e | 0–6 | 14,403 | –9.6 |
| Pyroxene ^e | 0–12 | 14,533 | –10.5 |
| N ₂₀ S ₈₀ ^f | 4–10 | 14,753 | –24.4 |

References: ^a Chopelas and Hofmeister (1991); ^b Sharma and Gupta (1989); ^c Galanciak et al. (1994); ^d Chopelas and Nicol (1982); ^e G. Quérel (unpublished data); ^f this study.

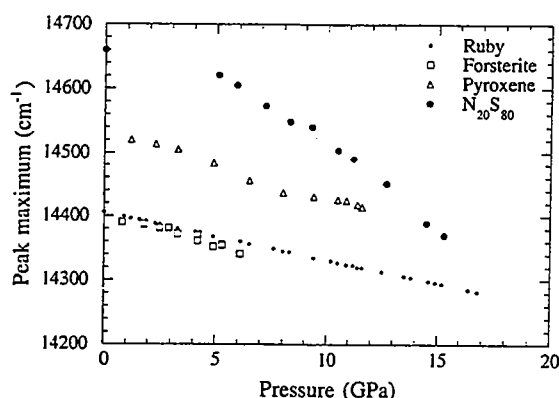


Fig. 8. ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ peak energy at high pressures in various hosts: $N_{20}S_{80}$ (this study), and forsterite and diopside (G. Quérel, unpublished data).

upon covalency, and there is no Stokes shift for this transition (Marfunin, 1979). Thus our results can directly be compared to results obtained on various oxides and silicates (Table 3; Fig. 8) by both luminescence and absorption spectroscopy. The pressure dependence of its energy increases with increasing compressibility of the materials from spinel and ruby ($\sim 7.5 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) to MgO, forsterite and diopside ($\sim 10 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$), then to $N_{20}S_{80}$ glass ($\sim 20 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$). This suggests that the compressibility of the Cr–O bond is much higher in glasses than in minerals. Because Dq increases with decreasing bond length, it will increase faster with pressure in glasses than in the stiffer minerals. If the behaviour of the Cr–O bond in glasses is similar to that in liquids, this will result in a decrease of the mineral/melt partitioning coefficient of Cr at high pressure, in qualitative agreement with the results of Trønnnes et al. (1992).

6. Conclusions

We have recorded luminescence spectra of Cr^{3+} in a $N_{20}S_{80}$ glass up to 15 GPa. The following results have been obtained:

(1) the evolution upon compression up to 9 GPa is consistent with a simple compression of Cr–O bonds in a homogeneous site population;

(2) above 9 GPa, changes in band energies, linewidths and intensities suggest the occurrence of a

structural modification in the glass, which results in a modification of the Cr site distribution and/or distortion; this structural modification could be due to a progressive coordination change of Si;

(3) at the maximum pressure, we have observed significant changes in the peak energies and intensities after 15-hr relaxation; this suggests that luminescence spectroscopy is a potential tool for studying relaxation processes in glasses at high pressure and room temperature;

(4) upon decompression, a complex evolution is observed leading to a strong hysteresis in the evolution of the band intensities, energies and linewidths; this reinforces the need for in situ data in order to investigate the high-pressure crystal chemistry of transition elements in glasses;

(5) comparing our results on $N_{20}S_{80}$ glass with previous high-pressure spectroscopic data on Cr^{3+} in minerals and glasses, we suggest that the Cr–O bonds are more compressible in glasses than in oxide minerals.

Acknowledgements

We thank J. Rocherullé for help with sample synthesis. This work was supported by the French CNRS (UPR 4661) and INSU-DBT 2 program "Terre Profonde" (contribution No. 26).

References

- Ali, A.E., Barbin, V., Calas, G., Cerville, B., Ramseyer, K. and Bouroulec, J., 1993. Mn^{2+} activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite: quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL spectroscopy. *Chem. Geol.*, 104: 189–202.
- Andrut, M. and Langer, K., 1995. Partitioning of Cr^{3+} in coexisting paragenetic minerals. *Suppl., Terra Nova*, 7: 290 (abstract).
- Brawer, S.A. and White, W.B., 1977. Optical properties of trivalent chromium in silicate glasses: a study of energy levels in the crossing region. *J. Chem. Phys.*, 67: 2043–2055.
- Burns, R.G., 1993. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd ed., 551 pp.
- Chopelas, A. and Hofmeister, A.M., 1991. Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl_2O_4 to over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, 18: 279–293.
- Chopelas, A. and Nicol, M., 1982. Pressure dependence to 100

- kilobars of the phonons of MgO at 90 and 295 K. *J. Geophys. Res.*, 87: 8591–8597.
- D'Arco, P. and Piriou, B., 1989. Fluorescence spectra of Eu^{3+} in synthetic polycrystalline anorthite: Distribution of Eu^{3+} in the structure. *Am. Mineral.*, 74: 191–199.
- De Barros, C.L.M., Sosman, L.P., Barthelm, R.B. and Abritta, T., 1994. Luminescence of LiGaTiO_4 : Cr^{3+} . *Phys. Stat. Solids (a)*, 144: K49–K51.
- Dolan, J.F., Kappers, L.A. and Bartram, R.H., 1986. Pressure and temperature dependence of chromium in K_2NaGaF_6 : Cr^{3+} . *Phys. Rev. B*, 33: 7339–7341.
- Duclos, S.J., Vohra, Y.K. and Ruoff, A.L., 1990. Pressure dependence of the $^4\text{T}_2$ and $^4\text{T}_1$ absorption bands of ruby to 35 GPa. *Phys. Rev. B*, 41: 5372–5381.
- Galanciak, D., Perlin, P., Grinberg, M. and Suchocki, A., 1994. High pressure spectroscopy of LLGG doped with Cr^{3+} . *J. Lumin.*, 60/61: 223–226.
- Galoisy, L. and Calas, G., 1993a. Structural environment of nickel in silicate/melt systems, Part 1. Spectroscopic determination of coordination states. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3613–3626.
- Galoisy, L. and Calas, G., 1993b. Structural environment of nickel in silicate/melt systems, Part 2. Geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3627–3633.
- Green, T.H. and Pearson, N.J., 1983. Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas. *Nature (London)*, 305: 414–415.
- Heinz, D.L. and Jeanloz, R., 1987. Temperature measurements in laser-heated diamond cell. *High Press. Res. Miner. Phys.*, pp. 113–127.
- Henderson, B. and Imbusch, G.F., 1989. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford University Press, New York, N.Y., 645 pp.
- Henderson, B., Yamaga, M., Gao, Y. and O'Donnell, K.P., 1992. Disorder and nonradiative decay of Cr^{3+} -doped glasses. *Phys. Rev. B*, 46: 652–661.
- Keppler, H., 1992. Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses. *Am. Mineral.*, 77: 62–75.
- Keppler, H. and Rubie, D.C., 1993. Pressure-induced coordination changes of transition-metal ions in silicate melts. *Nature (London)*, 364: 54–56.
- Lee, D.R., Han, T.P.J. and Henderson, B., 1994. Charge compensation and the luminescence of Cr^{3+} in KMgF_3 . *Appl. Phys. A*, 59: 365–372.
- Marco de Lucas, M.C., Rodriguez, F. and Moreno, M., 1994. Zero-phonon transitions and Stokes shift of Mn^{2+} -doped perovskites: dependence on the metal–ligand distance. *Phys. Rev. B*, 50: 2760–2765.
- Marfunin, A.S., 1979. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer, Berlin, 352 pp.
- Rager, H., 1977. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite, Mg_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.*, 1: 371–378.
- Rasheed, F., O'Donnell, K.P., Henderson, B. and Hollis, D.B., 1991. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses. I. Silicate glasses. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3: 1915–1930.
- Sharma, S.M. and Gupta, Y.M., 1989. Analysis of the absorption spectrum of ruby at high pressures. *Phys. Rev. B*, 40: 3329–3332.
- Tanabe, Y. and Sugano, S., 1954. On the absorption of complex ions. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9: 753–765.
- Taran, M.N., Langer, K., Platonov, A.N. and Indutny, V.V., 1994. Optical absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77–797 K. *Phys. Chem. Miner.*, 21: 360–372.
- Tischer, R.E., 1968. Effect of compression and compositional changes on the nature of chromium sites in simple glasses. *J. Chem. Phys.*, 48: 4291–4299.
- Trønnes, R.G., Canil, D. and Wei, K., 1992. Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1–27 GPa, and implications for mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 111: 241–255.
- White, W.B., Matsumura, M., Linnehan, D.G., Furukawa, T. and Chandrasekhar, B.K., 1986. Absorption and luminescence of Fe^{3+} in single-crystal orthoclase. *Am. Mineral.*, 71: 1415–1419.
- Xue, X., Stebbins, J.F., Kanzaki, M., McMillan, P.F. and Poe, B., 1991. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide–silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 76: 8–26.
- Yamaga, M., Henderson, B., O'Donnell, K.P. and Gao, Y., 1991. Line shape and lifetimes of Cr^{3+} luminescence in silicate glasses. *Phys. Rev. B*, 44: 4853–4861.

Annexe II : Symmetry and disorder in garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) - majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) join from Cr^{3+} luminescence spectroscopy.

Reproduit d'après *Geophysical Research Letters*, vol. 25, no. 2, G. Quérel & B. Reynard, *Symmetry and disorder in garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) - majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) join from Cr^{3+} luminescence spectroscopy*, 195-198, 1998, avec l'aimable autorisation de American Geophysical Union, 2000 Florida Avenue, N.W. Washington, D.C. 20009, United States of America.

Symmetry and disorder in garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)-majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) join from Cr^{3+} luminescence spectroscopy

G. Quérel and B. Reynard¹

Géosciences Rennes CNRS-UPR 4661, Université de Rennes 1, France

Abstract. Cr^{3+} -bearing garnets with compositions of majorite, Mj_{72} , Mj_{23} , Mj_{21} and pyrope were studied by luminescence spectroscopy. The tetragonal distortion of the pure majorite sample is marked by the occurrence of two 2E doublets corresponding to Cr^{3+} replacing Si and Mg in the Oc1 and Oc2 octahedral sites. The other garnets are cubic and a single 2E doublet is observed. The width of the luminescence lines in the disordered cubic majorites is proportional to the number of Mg, Si, Al random configurations around the Cr^{3+} sites. In the tetragonal majorite, the linewidth is only slightly higher than that in pyrope, indicating ordering of Mg and Si on the octahedral sites. These results are consistent with previous X-ray diffraction and NMR spectroscopic studies, and show that Cr^{3+} luminescence spectroscopy is a potential tool for studying short range order in high-pressure silicate solid solutions relevant to the Earth's mantle.

Introduction

Majoritic garnets are important constituents of the Earth's mantle in the region extending from about 300 to 700 km depths [Akaogi and Akimoto, 1977; Gasparik, 1989; Ito and Takahashi, 1987; Ringwood, 1967] and especially in the transition zone where they are inferred to form up to 40% of model pyrolitic mantle [Irfune and Ringwood, 1987; Ita and Stixrude, 1992]. On the pyrope-majorite join, they show a structural phase transition from tetragonal $\text{I}4_1/a$ to cubic $\text{I}a3d$ which is both temperature and composition dependent [Heinemann *et al.*, 1997; Parise *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1993]. In $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, the majorite synthesized at 18 GPa and 1800°C is tetragonal [Angel *et al.*, 1989], and it has been suggested that the tetragonal-cubic phase transition takes place at about 2350°C from TEM observations on quenched samples [Wang *et al.*, 1993], while in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, pyrope is cubic [Armbruster *et al.*, 1992]. For majoritic garnets of intermediate compositions between majorite and pyrope, tetragonal phases are recovered from 16 GPa and 1600°C and 19 GPa and 2000°C for pyrope contents up to 25 mol % [Parise *et al.*, 1996] and 20 mol % [Heinemann *et al.*, 1997], respectively. Because the $\text{I}a3d$ to $\text{I}4_1/a$ is an improper ferroelastic transition [Hatch and Ghose, 1989], it can have a strong influence on the elastic and thermodynamic properties of majoritic garnets, thereby

affecting the seismic interpretation of the transition zone [McMillan *et al.*, 1989; Sinogeikin *et al.*, 1997]. It is thus important to develop new methods that allow the measurements of both order-disorder of Mg, Al and Si on the octahedral sites and of the tetragonal distortion. Our purpose is to show that luminescence spectroscopy is a potential tool for such an investigation on Cr^{3+} -doped majoritic garnets, because it probes the local symmetry and environment around the emitting ion site which is supposed to remain unaffected at the low substitution levels used with this method (< 2000 ppm). Furthermore, the results obtained from luminescence spectroscopy can be compared with former spectroscopic and X-ray diffraction data in this well documented system.

Experimental Methods

1. Sample description

The studied materials were synthesized from glasses using a multianvil apparatus, except the pyrope sample which was synthesized in a piston-cylinder, at the Bayerisches Geoinstitut in Bayreuth. Synthesis conditions and starting compositions are given in Table 1. Samples with trace amounts of Cr^{3+} were not originally designed for luminescence spectroscopy and the presence of chromium at the ppm level is due to a slight contamination of the starting material by agate mortar. After synthesis, the samples were temperature quenched before being slowly decompressed over 10 to 15 hours. All samples were polycrystalline, with grain size of a few microns for the samples synthesized at 1000°C and 1500°C, 5-20 microns for the Mj_{100} sample, and up to a few tens of microns for the Mj_{72} sample synthesized at 2000°C.

2. Luminescence spectroscopy and X-ray diffraction

Luminescence spectra were recorded using a DilorTM XY Raman microspectrometer (University of Rennes) and corrected for the spectral response of the apparatus [Quérel and Reynard, 1996]. Various lines (514.53 to 467.1 nm) of an Ar⁺ Spectra-PhysicsTM laser were used to excite chromium luminescence. Spectra at 77 K were obtained by immersion of the sample placed in glass capillaries in liquid nitrogen. Low laser powers (1-10 mW) were used in order to avoid sample heating due to laser absorption by Cr^{3+} . X-ray powder diffraction data were obtained using a PhillipsTM ADP diffractometer with $\text{Co K}\alpha$ radiation.

Results and Discussion

The lattice parameters and symmetry of the garnets were obtained from powder X-ray diffraction patterns

¹ Now at : Laboratoire des Sciences de la Terre CNRS-UMR 5570, Ecole Normale Supérieure Lyon, France

Table 1. Composition, Synthesis Conditions and Lattice Parameters of the Five Studied Garnets.

| Starting compositions (1) | | | | Synthesis conditions (2) | Observed phases (3) (Studied) | Cell parameters | |
|---------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Cr ₂ O ₃ | | | Å | |
| 50.0 | - | 50.0 | traces | 18 GPa - 2000 °C - 2 min. | Mj ₁₀₀ | a = 11.5228 (29) | c = 11.4229 (46) |
| 48.1 | 4.0 | 47.8 | 0.17 | 18 GPa - 2000 °C - 20 min. | Mj ₇₂ | 11.4775 (3) | |
| 48.1 | 4.0 | 47.8 | 0.17 | 12 GPa - 1500 °C - 1 h | En + MJ ₂₁ | 11.4632 (8) | |
| 44.5 | 11.1 | 44.5 | traces | 25 GPa - 1000 °C - 12 h | Ilm + MJ ₂₃ | 11.4639 (15) | |
| 42.8 | 14.1 | 42.9 | 0.15 | 3 GPa - 1000 °C - 6 h | Py | 11.4574 (2) | |

1: Starting glass composition (mole%) from EMPA for MJ₁₀₀ and MJ₂₁, and X-ray fluorescence analysis for MJ₇₂, MJ₂₃ and pyrope.

2: Multianvil press synthesis except pyrope which was synthesized in piston-cylinder; run duration in hours (h) or minutes (min.).

3: MJ_x: majorite-garnet (x is the majorite content in mole %); Py: pyrope; Ilm: ilmenite; En: enstatite. Chemical homogeneity of the MJ₇₂ sample was checked by analytical transmission electron microscopy (ATEM). Chemical compositions of the MJ₂₁ and MJ₂₃ samples estimated to within 10 pyrope mol% from systematic relationship between cell volume and composition [Heinemann *et al.*, 1997] and consistent with phase equilibrium data [Gasparik, 1992] and preliminary ATEM analyses.

(Table 1). The tetragonal distortion results in the occurrence of diffraction peaks (e. g. (031) and (222)) which are forbidden for cubic Ia3d space group, and in the splitting of diffraction lines. None of these effects are observed on the aluminous garnets, demonstrating their cubic symmetry within the accuracy of the present measurements. Only the pure majorite sample shows a tetragonal distortion.

The luminescence spectra of the Cr³⁺-doped garnets at ambient conditions are presented on Figure 1. In pyrope, two sharp zero-phonon lines arising from the ²E electronic level of Cr³⁺ in octahedral sites are observed (the R1 and R2 lines), along with intense vibrational sidebands. In samples MJ₂₁, MJ₂₃ and MJ₇₂, two zero-phonon lines are resolved and they progressively shift toward slightly lower energies, but the major effect of Mg-Si substitution for Al is an increase of the R1 and R2 linewidths. In the pure majorite sample, four possible zero-phonon lines arising from Cr³⁺ ions in two different octahedral sites may be identified as the sharpest and most intense bands. In order to refine the assignment, we have recorded luminescence spectra at 77 K, and at 298 K using different exciting lines (Figure 2). At 77 K, the decrease in intensity of both the vibrational sidebands and the R2 lines, due to the decrease of thermally populated vibrational levels [Henderson and Imbusch, 1989] allows to identify clearly two R1 lines (denoted R1 and R1' in figure 2). Other weak bands that are observed close to the major R lines may correspond either to sidebands or to R lines of subordinate ordered configurations observed by ²⁹Si NMR in majorite synthesized at similar P-T conditions [Phillips *et al.*, 1992]. With increasing excitation energy at 298 K, the relative intensities of the two ²E doublets change drastically, the lowest energy doublet (R1-R2) nearly disappearing for excitation in the range 21500-22000 cm⁻¹. This corresponds to a minimum in absorption for Cr³⁺ sites associated with the R1-R2 doublet at this energy. For

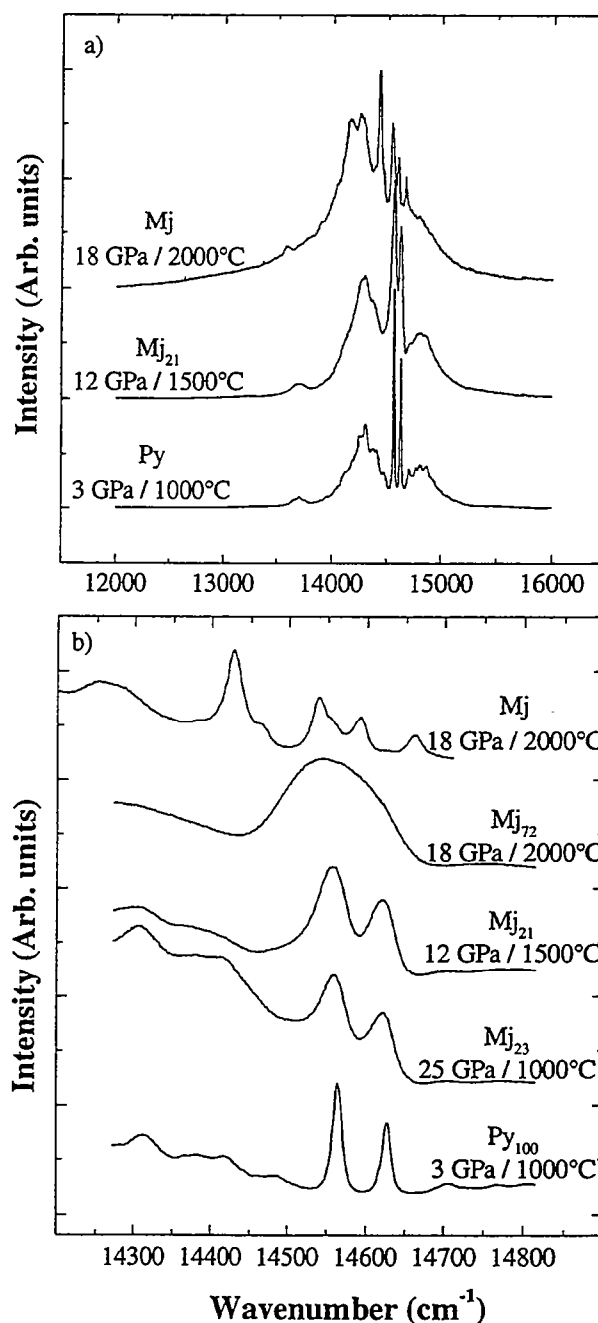


Figure 1. Luminescence spectra of chromium doped garnets along the Mj-Py join. a) Large range spectra showing zero-phonon lines and intense vibrational sidebands. b) Zoom on the zero-phonon line region.

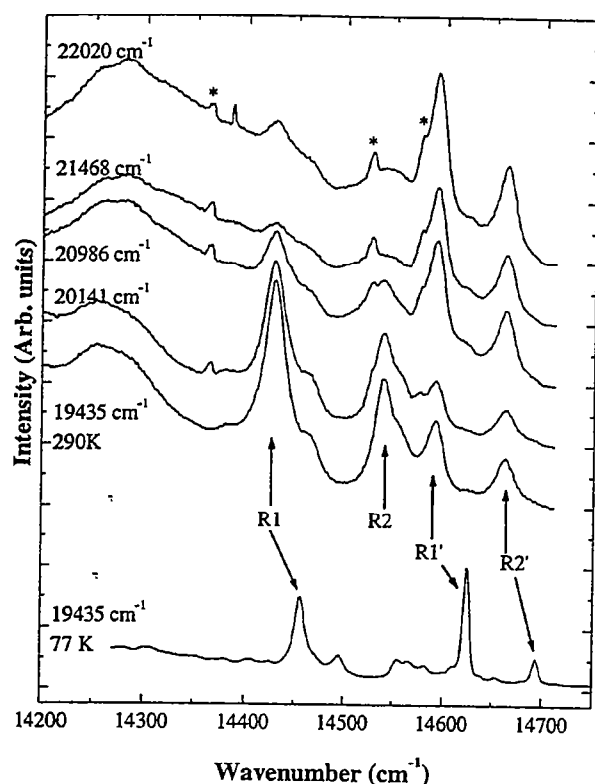


Figure 2. Luminescence spectra of pure majorite in the zero-phonon line energy range, at 298 K and different excitation energies (in cm⁻¹), and at 77 K. Asterisks indicate plasma lines of the Ar⁺ laser.

the other doublet (R1'-R2'), the minimum in relative intensity (hence in absorption) is located near 20000 cm⁻¹. At these energies, an absorption minimum occurs between the two spin-allowed ⁴T₂-⁴A₂ and ⁴T₁-⁴A₂ transitions of Cr³⁺ in the octahedral site, the position of which mainly depends on the crystal field energy [e.g. Sugano *et al.*, 1970]. The R1-R2 doublet thus corresponds to a site with higher crystal field energy than the site corresponding to the R1'-R2' doublet. Of the two symmetrically distinct octahedral sites of tetragonal majorite, namely Oc1 mainly occupied by Mg and Oc2 by Si [Angel *et al.*, 1989], the site occupied by Si has the smallest bond distances and Cr³⁺ substituted for Si should therefore have a larger crystal field energy than Cr³⁺ substituted for Mg. Thus we attribute the R1-R2 doublet to Cr³⁺ in the Oc2 site and the R1'-R2' doublet to Cr³⁺ in the Oc1 site replacing Si and Mg via a charge-balanced substitution mechanism. This splitting into two doublets is characteristic of the tetragonal distortion and the occurrence of a single doublet in the other majoritic garnets studied here is justified by the absence of a measurable tetragonal distortion from X-ray diffraction data.

Another interesting feature of the luminescence spectra is the linewidth of the ²E peaks (Figure 3), which is minimum in the pyrope sample (13 cm⁻¹) and increases gradually with increasing majorite content (about 100 cm⁻¹ for the Mj₇₂ sample) before decreasing abruptly to 20 cm⁻¹ in pure majorite. The linewidth in pyrope is the intrinsic width of the ²E-⁴A₂ transition at ambient temperature. The

linewidth increase in aluminous majorites can be attributed to the Mg-Si disorder on the octahedral sites which creates a statistical distribution of configurations which is close to its maximum in the Mj₇₂ sample (for a comparison, the ²E linewidth is of the order of 150-200 cm⁻¹ in glasses [Quérel and Reynard, 1996]). Actually, the evolution of the R linewidths in the cubic (disordered) majorites is roughly proportional to the width of calculated random distribution of configurations in the nearest neighbour octahedral sites (WRD). In majorite, the linewidth is only slightly larger than in pyrope, whereas the calculated WRD is similar to that for Mj₇₂, indicating strong ordering of Mg and Si on the Oc1 and Oc2 sites. This is consistent with ²⁹Si NMR results indicating Si occupancies of 0.88 in Oc2 and 0.12 on Oc1 [Phillips *et al.*, 1992].

Conclusions

Several pieces of information can be extracted from Cr³⁺ luminescence spectra in garnets. Firstly, the substitution mechanism changes from an isovalent replacement of Al on octahedral sites in pyrope to a charge-balanced coupled substitution for Si and Mg in majorite. Because Si and Mg occupy symmetrically distinct sites in tetragonal majorite, this also results in the occurrence of two luminescence doublets which is thus diagnostic of the tetragonal distortion of the lattice. Secondly, the linewidth of the luminescence doublet in cubic garnets increases strongly with increasing majorite content; this is attributed to Mg-Si disorder on the octahedral sites. On the other hand, the small linewidth of the luminescence doublets in pure majorite recovered from

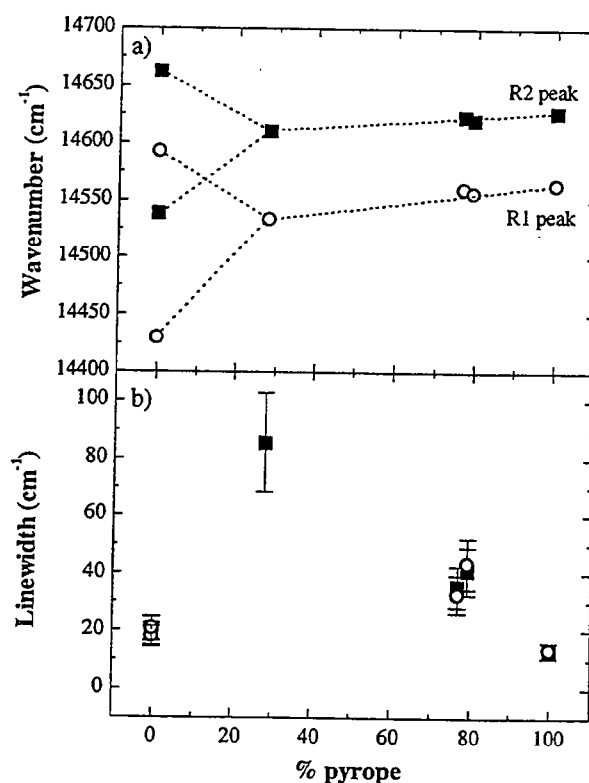


Figure 3. Evolution of luminescence peak energies and linewidths along the pyrope-majorite join.

18 GPa and 2000°C is consistent with strong short range ordering, as already inferred from ^{29}Si NMR spectroscopy [Phillips *et al.*, 1992] or single-crystal X-ray diffraction [Angel *et al.*, 1989] studies of majorites recovered from similar P-T conditions. Thus luminescence spectroscopy is a useful and quick tool for studying order-disorder transitions involving Mg, Al, and Si which are otherwise difficult to study by X-ray diffraction because of their similar scattering factors. Furthermore, it requires only ppm amounts of luminescent dopant which are unlikely to affect significantly the phase transitions and can be carried out on micrometre-sized samples. Finally, the results obtained on pure majorite doped with ppm amounts of Cr^{3+} show that even at such a low concentration, a charge balanced substitution mechanism on lattice sites is favored with respect to charge compensation by the creation of lattice defects such as vacancies or interstitials. This technique can thus be applied to the study of substitution mechanisms of trace elements, and to the characterization of Mg-Al-Si disorder in minerals, such as high pressure magnesium silicate ilmenite-corundum solid solution and Al-bearing magnesium silicate perovskites.

Acknowledgements. Multianvil and piston-cylinder experiments were performed at the Bayerisches Geoinstitut under the EC "Human Capital and Mobility - Access to Large Scale Facilities" program (Contract No. ERBCHGECT940053 to D.C. Rubie). This work was financed by the program "Dynamique et Bilan de la Terre" (CNRS-INSU). We thank F. Guyot for carrying out the ATEM analyses, D. R. Neuville for help with the starting material synthesis, and N. Funamori and an anonymous referee for constructive criticism.

References

- Akaogi, M., and S. Akimoto, Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressures and temperatures, *Phys. Earth Planet. Int.*, **15**, 90-106, 1977.
- Angel, R.J., L.W. Finger, R.M. Hazen, M. Kanzaki, D.J. Weidner, R.C. Liebermann, and D.R. Veblen, Structure and twinning of single-crystal MgSiO_3 garnet synthesised at 17 GPa and 1800°C, *Amer. Mineral.*, **74**, 509-512, 1989.
- Armbruster, T.C., A. Geiger, and G.A. Lager, Single-crystal X-ray structure study of synthetic pyrope almandine garnet at 100 and 293 K, *Amer. Mineral.*, **77**, 512-521, 1992.
- Gasparik, T., Transformation of enstatite - diopside - jadeite pyroxenes to garnet, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **102**, 398-405, 1989.
- Gasparik, T., Melting experiments on the enstatite-pyrope join at 80-152 kbar, *J. Geophys. Res.*, **97**, 15181-15188, 1992.
- Hatch, D.M., and S. Ghose, Symmetry analysis of the phase transition and twinning in MgSiO_3 garnet: implications to mantle mineralogy, *Amer. Mineral.*, **74**, 1221-1224, 1989.
- Heinemann, S., T.G. Sharp, F. Seifert, and D.C. Rubie, The cubic-tetragonal phase transition in the system majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$) - pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), and garnet symmetry in the Earth's transition zone, *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 206-221, 1997.
- Henderson, B., and G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, 645 pp., Oxford University Press, New York, 1989.
- Irifune, T., and A.E. Ringwood, Phase transformations in primitive MORB and pyrolite compositions to 25 GPa and some geophysical implications, in *High Pressure Research in Mineral Physics*, edited by M.H. Manghnani and Y. Syono., pp. 235-246, American Geophysical Union, Washington, D.C., 1987.
- Ita, J., and L. Stixrude, Petrology, elasticity and composition of the transition zone, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6849-6866, 1992.
- Ito, E., and E. Takahashi, Ultrahigh pressure phase transformations and the constitution of the deep mantle, in *High Pressure Research in Mineral Physics*, edited by M.H. Manghnani and Y. Syono., pp. 221-229, American Geophysical Union, Washington, D.C., 1987.
- McMillan, P., M. Akaogi, E. Othani, Q. Williams, R. Nieman, and R. Sato, Cation disorder in garnets along the $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ join: an infrared, Raman and NMR study, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 428-435, 1989.
- Parise, J.B., Y. Wang, G.D. Gwanmesia, J. Zhang, Y. Sinelnikov, J. Chmielewski, D.J. Weidner, and R.C. Liebermann, The symmetry of garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) - majorite (MgSiO_3) join, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3799-3802, 1996.
- Phillips, B.L., D.A. Howell, R.J. Kirkpatrick, and T. Gasparik, Investigation of cation order in MgSiO_3 -rich garnet using ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, *Amer. Mineral.*, **77**, 704-712, 1992.
- Quérel, G., and B. Reynard, High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements: experimental setup and preliminary results on Cr^{3+} in silicate glasses, *Chem. Geol.*, **128**, 65-75, 1996.
- Ringwood, A.E., The pyroxene-garnet transformation in the Earth's mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 255-263, 1967.
- Sinogeikin, S.V., J.D. Bass, B. O'Neill, and T. Gasparik, Elasticity of tetragonal end-member majorite and solid solutions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 115-121, 1997.
- Sugano, S., Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition metal ions in crystals*. 331p., Academic Press, New York, 1970.
- Wang, Y., T. Gasparik, and R.C. Liebermann, Modulated microstructure in synthetic majorite, *Amer. Mineral.*, **78**, 1165-1173, 1993.
- G. Quérel, Géosciences Rennes, CNRS-UPR 4461, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France. (e-mail: querel@univ-rennes1.fr)
- B. Reynard, Laboratoire des Sciences de la Terre, CNRS-UMR 5570, Ecole Normale Supérieure, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France. (e-mail: breynard@ens-lyon.fr)

(Received August 22, 1997; revised November 19, 1997; accepted December 2, 1997)

MEMOIRES DE GEOSCIENCES-RENNES
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cedex . Tel /fax : 02- 99.28.60.80

Dans la même collection :

N°1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **Epuisé**

N°2 - G. QUERRE - Palingénèse de la croûte continentale à l'Archéen : Les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **Epuisé**

N°3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). **Epuisé**

N°4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl. (1985). **55F.**

N°5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli", segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). **70F.**

N°6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55F.**

N°7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **115F.**

N°8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **95F.**

N°9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemple des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl. (1986). **Epuisé**

N°10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes Centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **Epuisé.**

N°11 - J.S. SALIS - Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000-70.000 BP dans la Chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). 90F.

N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). 75F.

N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987). 95F.

N°14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et Chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). 95F.

N°15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension; modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987). 265 F

N°16 - E. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110F

N°17 - J.P. COGNE - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl. (1987). 90F.

N°18 - E. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140F.

N°19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'Unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). Epuisé

N°20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85F.

N°21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). Epuisé

N°22 - S. BLAIS - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160F

N°23 - A. CHAUVIN - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du Quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.

N°24 - J.P. VUICHARD - La marge austroalpine durant la collision alpine; évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.

N°25 - C. GUERROT - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989) 90F.

N°26 - J.L. LAGARDE - Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989) 210F.

N°27 - Ph. BARDY - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricaïn et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.

N°28 - D. GAPAIS - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab. (1989). 275F.

N°29 - E. LE GOFF - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.

N°30 - D. KHATTACH - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.

N°31 - A. HAIDER - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.

N°32 - T. DANIEL - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab. (1989). 210 F.

N°33 - C. LECUYER - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab. (1989). 200 F.

N°34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig. (1989). 400 F.

N°35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl. (1989). 180 F.

N°36 - A. LE CLEAC'H - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl. (1989). 100 F.

N°37 - O. MERLE - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl. (1990). 160F.

N°38 - P. ALLEMAND - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl. (1990). 160F.

N°39 - Ch. BASILE - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl. (1990) . Epuisé

N°40 - M. AUDIBERT - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150F.

N°41 - G. RUFFET - Paléomagnétisme et 40Ar/39Ar : étude combinée sur des intrusions précambriennes et paléozoïques du Trégor (Massif Armoricaïn) . 261 p., 80 fig., 19 tabl. (1991). 120F.

N°42 - P. SUZANNE - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl. (1991). 210F.

N°43 - G. FIQUET - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl. (1991). 130F.

N°44 - J. MARTINOD - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur. (1991). 170F.

N°45 - M.O. BESLIER - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur. (1991). 180F.

N°46 - J.B.L. FRANCOLIN - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil) : 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur. (1992). 300F.

N° 47 - S. TOURPIN - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale. 185 p., 53 fig., 23 tabl. (1992). 100F.

N° 48 - J.A. BARRAT - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab. (1992). 100F.

N° 49 - E. HALLOT - Injection dans les réservoirs magmatiques. Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Briec, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl. (1993). 180F.

N°50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., 1 tabl., 91 fig., 16 pl. photo., 1 carte H.Texte. (1993). 190F.

N° 51 - T. EUZEN - Pétrogenèse des granites de collision post-épaississement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy-Rostrenen (Massif Armoricaire, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. en annexe, (1993). 190F.

N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaire). Pétrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., 1 pl. coul. (1993). 350 F.

N° 53 - J. C. THOMAS - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale et paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993). 220 F.

N°54 - F. LAFONT - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eocène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales., 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994). 150 F.

N° 55 - C. BIELLMANN - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du Carbone dans le manteau terrestre., 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). 175 F.

N°56 - A. POTREL - Evolution tectono-métamorphique d'un segment de croûte continentale archéenne. Exemple de l'Amsaga (R.I. Mauritanie), dorsale Réguibat (Craton Ouest Africain). 400 p., (dont annexes) 125 fig., 21 tabl., 1 pl. couleur, 43 pl. photo (1994). 270 F.

N° 57 - M. KUNTZ - Approche expérimentale de la déformation dans les systèmes préfracturés : Contribution à l'étude de l'inversion tectonique des bassins sédimentaires. 220 p., 19 pl., 87 fig., 3 tabl. (1994). 155 F.

N° 58 - D. ROUBY - Restauration en carte des domaines faillés en extension. Méthode et applications. 266 p., 98 fig. dont annexes (1994). 180 F.

N° 59 - J.J. TONDJI-BIYO - Chevauchements et bassins compressifs. Influence de l'érosion et de la sédimentation. Modélisation analogique et exemples naturels. 426 p., 141 fig., 4 pl. couleur, 21 tableaux, dont annexes (1995). 270 F.

N° 60 - H. BOUHALLIER - Evolution structurale et métamorphique de la croûte continentale archéenne (Craton de Dharwar, Inde du Sud). 277 p., 100 fig., dont 5 pl. coul., 7 tab., dont annexes (1995). 150 F.

N° 61 - P. GAUTIER - Géométrie crustale et cinématique de l'extension tardi-orogénique dans la domaine centre-égéen (îles des Cyclades et d'Eubée, Grèce). 430 p., 89 fig., dont 4 pl. coul., 1 tabl., dont annexes (1995). 220F.

N° 62 - M.T. ROMAN BERDIEL - Mécanismes d'intrusion des granites supracrustaux. Modèles analogiques et exemples naturels. 270 p., 75 fig., 5 pl. laser, 9 tabl. (1995). 160F.

N° 63 - M. JULLIEN - Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. 226 p., 61 fig., 8 tabl. (1995). 150 F.

N° 64 - Y. LAHAYE - L'altération des komatiites. 224 p., 70 fig., 29 tabl., + annexes (1995). 150 F.

N° 65 - A. CRAVE - Quantification de l'Organisation des réseaux hydrographiques. 210 p., 68 fig., dont annexe (1995). 120 F.

N° 66 - A. ESSAIFI - Relations entre magmatisme-déformation et altération hydrothermale : L'exemple des Jebilet centrales (Hercynien, Maroc). 331 p., 248 fig., 4 tabl., dont annexes (1995). 170 F.

N° 67 - M. LE RAVALEC - Vitesses et perméabilité des roches : modélisation du rôle des fluides et des fissures. 276 p., 119 fig. 3 pl. couleur, 5 tabl., dont annexe (1995). 140 F.

- n° 68 - A. SEMIANI** - Métallogénie de la zone de cisaillement aurifère est-ouzzalienne : structure, pétrologie et géochimie des gisements d'or de Tirek-Amesmessas (Hoggar occidental, Algérie). 262 p., 72 fig., 36 tabl., 4 pl. couleur + annexes, (1995). 130 F.
- N° 69 - F. MOREAU** - Méthodes de traitement de données géophysiques par transformée en ondelettes. 177 p., 57 fig., + annexes. (1995). 100 F.
- N° 70 - B. TOURNERIE** - Imagerie de réflecteurs électromagnétiques en régime diffusif : Méthode et applications en Géophysique. 165 p., 45 fig., 8 tabl., + annexes, (1995). 100 F.
- N° 71 - T. NALPAS** - Inversion des grabens du Sud de la Mer du Nord. Données de sub-surface et modélisation analogique. 245 p., 110 fig., dont 10 pl. coul., (1994). 120 F.
- N° 72 - M. URREIZTIETA** - Tectonique néogène et bassins transpressifs en bordure méridionale de l'Altiplano-Puna (27°S), Nord-Ouest argentin. 311 p., 111 fig., 5 tabl., 6 pl. couleur, dont annexe. (1995). 200 F.
- N° 73 - A.N. KOUAMELAN** - Géochronologie et Géochimie des Formations Archéennes et Protérozoïques de la Dorsale de Man en Côte d'Ivoire. Implications pour la Transition Archéen-Protérozoïque. 290 p., 99 fig., 23 tabl., 2 pl. couleur, dont annexe (1996). 120 F.
- N° 74 - Y. GARCIA** - Variation de l'intensité du champ magnétique en France durant les deux derniers millénaires. 331 p., 122 fig., 35 tab., dont annexe. (1996). 150 F.
- N° 75 - M. A. SANTOS PINTO** - Le recyclage de la croûte continentale archéenne : Exemple du bloc du Gavião- Bahia, Brésil. 193 p., 102 fig., 51 tab. (1996). 100 F.
- N° 76 - D. CHARDON** - Les déformations continentales archéennes : Exemples naturels et modélisation thermomécanique. 300 p., 127 fig., 6 tabl., 4 pl. photo; dont annexes. (1997). 130 F.
- N° 77 - C. ROBIN** - Mesure stratigraphique de la déformation : Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. 293 p., 129 fig., 9 pl. couleur, dont annexes. (1997). 180 F.
- N° 78 - D. GRANJEON** - Modélisation stratigraphique déterministe : Conception et applications d'un modèle diffusif 3D multilithologique. 197 p., 56 fig., 22 tabl., 8 pl. couleur. (1997). 100 F.

Hors Série - P. DAVY, F. GUILLOCHEAU, B. HAMELIN (Coordinateurs) - Géomorphologie : Processus et modélisation. Ecole thématique du CNRS, 146 p., 69 fig., 2 tab., Lumigny, Juillet (1996). 50 F

N° 79 - A. JAFFREZIC - Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. 296 p., 143 fig., 46 tabl., 1 pl. coul., dont annexes (1997). 130 F.

N° 80 - O. BOUR - Transferts de fluides dans les milieux fracturés : Effets d'échelle. 272 p., 100 fig., 1 tabl., (1997). 100 F.

n° 81 - E. BONNET - La localisation de la déformation dans les milieux fragile-ductile : Approche expérimentale et application à la lithosphère continentale. 183 p., 85 fig., 4 tabl., (1997). 85 F.

N° 82 - S. GESSA - Le genre *Nowakia* (Dacryoconarides) dans le Praguien de la République Tchèque : Biométrie, systématique, phylogénie, paléoenvironnements. 256 p., 132 fig., 8 pl., + annexes. (1997). 125 F.

n° 83 - T. MAUDUIT - Déformation gravitaire synsédimentaire sur une marge passive. Modélisation analogique et applications du Golfe de Guinée, 260 p., 96 fig., dont 12 pl. coul., (1998) 100 F.

n° 84 - G. QUEREL - Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre : Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température. 241 p., 101 fig., 23 tabl., (1998). 95 F.

MEMOIRES DE GEOSCIENCES

à retourner à :

Arlette FALAISE
Géosciences - Rennes I
Université de Rennes
35042 - RENNES Cédex (France)
Tél 02.99.28.60.80 Fax : 02.99.28.60.80

accompagné :

soit de votre BON DE COMMANDE
ou bien de votre règlement (chèque libellé à l'ordre de) :
Madame l'Agent Comptable du CNRS

BON DE COMMANDE

NOM :

ORGANISME

ADRESSE

Veillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

| N° | Auteur | Nb | P.U. | TOTAL |
|----|--------|----|------|-------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

| | |
|--|-------|
| Frais d'envoi : 20,00 F pour le 1er volume par volume supplémentaire : 5,00 F | TOTAL |
| TOTAL DE LA COMMANDE | |

Imprimé à l'Université de Rennes I

Dépot Légal

1er trimestre 1998

Résumé

La connaissance des coefficients de partage des éléments traces à haute pression et haute température est aujourd'hui requise afin de tester les différents modèles géochimiques d'évolution du manteau terrestre. Etant données les difficultés inhérentes à l'évaluation de ces coefficients de partage lors d'expériences d'équilibre dans différentes conditions (pression, température, composition chimique,...), la modélisation de la distribution de ces éléments traces est nécessaire. Cependant, celle-ci passe par la compréhension des phénomènes microscopiques qui contrôlent l'incorporation de l'élément.

Ce travail a porté sur la détermination des différents sites d'accueil du chrome trivalent dans des minéraux du manteau à partir de l'étude de sa luminescence. Cette spectroscopie de luminescence, mise en oeuvre à haute pression en cellule à enclumes de diamant, permet de suivre l'évolution des niveaux d'énergie du Cr^{3+} en fonction de la pression. Nous avons ainsi acquis des données de luminescence sur plusieurs phases cristallines de basse pression (spinelles, pyroxènes, forstérite), de haute pression (grenats, ilménite, pérovskites), et sur des verres silicatés de composition chimique simple.

Les résultats obtenus sur les minéraux montrent que le Cr^{3+} s'incorporent majoritairement dans les sites octaédriques, nécessitant, dans certains cas, une compensation locale des charges. Les mécanismes de substitution, mais aussi l'énergie de stabilisation de l'élément trace dans la structure, dépendent alors fortement de la nature des cations disponibles pour assurer l'équilibre électrostatique. Dans les verres, nous mettons en évidence des variations importantes de la distribution de sites d'accueil en fonction de la composition chimique. La modélisation des paramètres thermodynamiques qui participent au partage du chrome à partir de nos données de haute pression est alors discutée.

Mots clés :

Cristallochimie, Luminescence, Haute pression,
Haute température, Cr^{3+} , Silicates, Verres, Oxydes